Beiträge
zur Kenntnis des Kobaltisulfats.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

ERNST OBERER

AUS BASEL.

Begutachtet von

Herrn PROF. DR. A. WERNER.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1903.

Beiträge
zur Kenntnis des Kobaltisulfats.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

ERNST OBERER

AUS BASEL.

Begutachtet von

Herrn PROF. DR. A. WERNER.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1903.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1902, im Wintersemester 1902/03 und im Frühjahr 1903 im elektrochemischen Laboratorium der königl. sächs. techn. Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es gereicht mir zu besonderer Freude, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. **F. FOERSTER**

auch an dieser Stelle für die Anregung sowie für die vielfache Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 5
A. Frühere Arbeiten über Kobaltisulfat 8
B. Theorie der Elektrolyse von Kobaltosulfat . . . 8
Experimenteller Teil 15
Analytisches 15
Erster Teil 19
Versuchsanordnung 19
1. Verlauf der Elektrolyse von Kobaltosulfat bei wechselnden Mengen von Säure und Kobalt, verschiedener Temperatur und Anodenbeschaffenheit 23
A. Einfluss der Säure 23
B. „ „ Kobaltkonzentration 28
C. „ „ Temperatur 31
D. „ „ Stromdichte 33
E. „ des Anodenmaterials 35
2. Darstellung von krystallisiertem Kobaltisulfat . . . 36
Analysen des festen Kobaltisulfats 38
3. Alaune des Kobaltisulfats 40
4. Kobaltikaliumoxalat 42
Zweiter Teil 44
Über die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats . 44
1. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung des Kobaltisulfats in wässeriger Lösung 44
Versuchsanordnung 44
A. Zersetzung in reinem Wasser 45
B. Einfluss der Säure 46
C. „ des Kobaltosulfats 48
D. „ der Temperatur 52
E. „ von plat. Platin 52
2. Bestimmung des Reaktionsverlaufs bei der Zersetzung des Wassers durch Kobaltisulfat 54
Dritter Teil 61
Potentialmessungen 61
Versuchsanordnung und Arbeitsweise 62
1. Potentiale von Kobaltisulfatlösungen 63
2. Potentiale von Kobaltikaliumoxalatlösung 67

Einleitung.

A. Frühere Arbeiten über Kobaltisulfat.

Aus der analytischen Chemie war es schon lange bekannt, dass bei der elektrolytischen Trennung des Kobalts von Kupfer in schwefelsaurer Lösung die Flüssigkeit an der Anode vorübergehend eine grüne Färbung annahm. [1])

Nâg machte die Entdeckung [2]), dass ebenfalls eine grüne Lösung entstand, wenn man Brom und Kaliumbikarbonat zu der Lösung eines Kobaltsalzes fügt. Er schrieb diese der Entstehung von Verbindungen der Kobaltsäure zu. Dasselbe fand Durrant [3]), wenn er die Kobaltlösung mit Wasserstoffperoxyd oxydierte, oder wenn er sie der Elektrolyse unterwarf so, dass sie die Anodenlösung bildete. Er sprach bereits die Vermutung aus, dass hierbei Verbindungen des dreiwertigen Kobalts, Kobaltisalze entstehen, ohne jedoch über deren Zusammensetzung etwas anzugeben.

Erst Marshall [4]) beschäftigte sich eingehender mit der Erscheinung und es gelang ihm auch, den durch Elektrolyse einer schwefelsauren Kobaltsulfatlösung entstehenden Körper in festem Zustande zu isolieren und durch Analyse festzustellen, dass hierbei ein Salz des dreiwertigen Kobalts vorlag, das Kobaltisulfat. Dieses Salz kristallisiert mit 18 Mol. Kristallwasser und hat die Formel

$$Co_2 (SO_4)_3 + 18\ H_2O$$

---

[1]) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse.
[2]) Chemisches Centralblatt 1896, II 863.
[3]) Chemisches Centralblatt 1897, I 359.
[4]) Journal of the chemical society, Bd. 59, 760.

Es zeigt sich somit ganz als Analogon der Sulfate der, dem Kobalt in ihren Verbindungen verwandten dreiwertigen Metalle, wie Aluminium, Chrom, Eisen.

Marshall stellte dieses Salz dar durch Elektrolyse einer verdünnten Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure zu 8 Vol. Wasser), die mit Kobaltsulfat gesättigt war. Diese Lösung wurde in eine Platinschale, die gleichzeitig als Anode diente, gegeben. In ihr befand sich in einer kleinen Tonzelle die Kathodenflüssigkeit, bestehend aus verdünnter Schwefelsäure mit einer Kupferdrahtspirale als Kathode. Die Platinschale kühlte er von aussen durch fliessendes Wasser. Nach 1- bis 2-tägiger Elektrolyse erhielt er jeweils das Salz auskristallisiert und trocknete es nach Absaugung der Mutterlauge auf Tontellern.

Es bildet so erhalten nach seinen Angaben hellgrüne seidenglänzende Nadeln, die sich beim Behandeln mit Wasser auflösen, jedoch sofort zersetzen, indem lebhaft Sauerstoff entwickelt wird. Ebenso erwähnt Marshall die Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure, die grössere Beständigkeit des Salzes in diesem Lösungsmittel, die leichte Reduzierbarkeit durch oxydable Substanzen, wie Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff; die momentane Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd unter lebhaftester Sauerstoffentwicklung. Durch Salzsäure wird es ebenfalls zersetzt, indem sich Chlor entwickelt, mit Kalilauge versetzt entsteht ein schwarzer Niederschlag. Starke Schwefelsäure löst das Salz unter Bildung einer tief rötlichbraunen Lösung. Das feste Salz ist weit beständiger als seine Lösungen, es hält sich längere Zeit ohne sichtbare Zersetzung.

Ferner stellte Marshall die Kalium- und Ammoniumalaune des dreiwertigen Kobalts dar, indem er zu der elektrolysierten Lösung des Kobaltisulfats soviel verdünnte Schwefelsäure fügte, bis alles ausgeschiedene Kobaltisalz wieder gelöst war, hierauf die roh berechnete Menge von Kalium- oder Ammoniumsulfat pulverförmig dazufügte und die Elektrolyse fortsetzte. Die Flüssigkeit wurde dann dekantiert, und aus der klaren Lösung durch

Abkühlen mit einer Kältemischung der Alaun erhalten Auch diese Kobaltiverbindungen beschreibt Marshall sehr eingehend. Ihre Eigenschaften sind denjenigen des Kobaltisulfats sehr ähnlich, ihre Beständigkeit sowohl in festem, wie in gelöstem Zustande dagegen grösser. Sie bilden dunkelblaugrüne reguläre Kristalle.

Zwei weitere Kobalti-Alaune wurden von Lewis Howe und O'Neal [1]) in Form des Kobalticaesium- und des Kobaltirubidiumalauns erhalten. Die Beschreibung der Darstellungsweise ist im Journal of the american chemical society 20,759 enthalten. Diese Zeitschrift war mir leider nicht zugänglich, so dass ich mich mit den kurzen Angaben in der Zeitschrift für anorganische Chemie begnügen musste. Es geht jedoch aus diesen mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die genannten Forscher diese Alaune auf demselben Wege erhalten hatten, wie Marshall seinen Kalium- und Ammoniumalaun.

Ausser dem Kobaltisulfat ist bis jetzt noch kein einziges einfaches Salz des dreiwertigen Kobalts dargestellt worden, so zahlreich auch die komplexen Salze sind, in denen dreiwertiger Kobalt vorkommt. Zu den längst bekannten Salzen z. B. des Kobaltikaliumnitrits und des Kobaltikaliumcyanids steht in nahen Beziehungen das seit einiger Zeit bekannte, der analogen Eisenverbindung entsprechende Kobaltikaliumoxalat. Und zwar ist dieses Salz von Kehrmann und Pickersgill [2]) ebenfalls elektrolytisch dargestellt worden. Seine Beziehungen zu den beiden erstgenannten Salzen treten im Sinne der Werner'schen Theorie in den folgenden Formeln hervor, welche zeigen, dass in ihnen das Kobalt im komplexen Anion sich befindet:

$Co(NO_2)_6K_3$ Kaliumkobaltinitrit
$CoCy_6K_3$ Kaliumkobalticyanid
$Co(C_2O_4)_3K_3$ Kaliumkobaltioxalat

Ausserordentlich zahlreich sind, wie man weiss, die Salze, in denen das dreiwertige Kobalt sich im Kation

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie XI, 1.
[2]) Berichte 24, 2324.

befindet: so die Kobaltiammoniake und analoge Verbindungen, deren systematische Bearbeitung wir Werner verdanken.

Während alle diese Verbindungen relativ sehr beständig sind, so trifft dies für das Kobaltisulfat nicht zu, und es war daher eine eingehende Untersuchung seiner Besonderheiten nicht ohne Interesse.

Unter allen Darstellungsmethoden des dreiwertigen Kobalts hat die Elektrolyse insofern ihre grossen Vorzüge, dass sie keine neuen Substanzen in die Lösung bringt, und dadurch die reine Abscheidung der Verbindungen wesentlich erleichtert. Zur Zeit, als Marshall seine Versuche ausführte, war die moderne Theorie der elektrolytischen Vorgänge im Entstehen. Es sei zunächst versucht, die Reaktionen bei der Elektrolyse von Kobaltsulfat an Hand der heutigen Theorie einlässlich darzulegen, soweit es in allgemeinen Zügen möglich ist.

B. Theorie der Elektrolyse von Kobaltosulfat.

Die Reaktion, nach der aus Kobaltosulfat Kobaltisulfat entsteht, reiht sich denjenigen Vorgängen an, bei welchen niederwertige Metallionen durch Aufnahme positiver Ladungen an der Anode in höherwertige übergehen. Solche sind z. B.: die Oxydation von Chromisalz zu Chromsäure, von Ferro- zu Ferrisalz, von Thallo- zu Thalliverbindungen, von Stanno- zu Stannisalz und von Plumbo- zu Plumbisalz. Diese Vorgänge können dargestellt werden durch das Schema:

$$Me^{n(+)} + x(+) = Me^{(n+x)(+)}$$

Ein Metallion ($Me^{n(+)}$) von der Wertigkeit n geht durch Aufnahme von x positiven Ladungen in ein solches von der Wertigkeit n + x über.

Alle diese Vorgänge werden beeinträchtigt durch das Bestreben, das die Metallionen haben, möglichst geringe Anhäufung positiver Ladungen auf sich zu dulden. Dies äussert sich in den einzelnen Fällen auf verschiedene

Weise. Bei den einen erfolgt eine Hydrolyse des entstandenen Oxydationsproduktes, die praktisch vollständig werden kann, wie bei der Entstehung des Ions $\overset{+++++}{Cr}$, welches sich gänzlich mit Wasser zu Chromsäure umsetzt, indem es seine positiven Ladungen an die negativen der Hydroxylionen abgibt nach der Gleichung:

$$\overset{+++++}{Cr} + 8\,\overset{-}{OH}\ (+\,8\,\overset{+}{H} + 3\,\overset{--}{SO_4}) =$$
$$\overset{--}{Cr}\,\overset{--}{O_4} + 4\,H_2O\ (+\,8\,\overset{+}{H} + 3\,\overset{--}{SO_4})$$

Die $\overset{--}{SO_4}$ und die $\overset{+}{H}$ Ionen sind, weil sie sich an dieser Reaktion nicht beteiligen, und daher nicht zum Wesen des Vorganges gehören, in Klammer gesetzt. Oft vollzieht sich die Hydrolyse bloss teilweise, wie bei den Verbindungen des dreiwertigen Eisens und Thalliums und bei den Plumbisalzen, bei welch' letzteren sie unter PbO_2 Ausscheidung erfolgt und durch starke Säure stets verhindert werden kann. Die Gleichung lautet hier:

$$\overset{++++}{Pb} + 4\,\overset{-}{OH}\ (+\,4\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{--}{SO_4}) =$$
$$Pb\,(OH)_4\ (+\,4\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{--}{SO_4})$$

Andererseits können höherwertige Metallionen so auf die Hydroxylionen wirken, dass sie diese zu Sauerstoff entladen, indem sie gleichzeitig in eine niedere Oxydationsstufe übergehen. Dieser Fall ist bisher allein beim dreiwertigen Kobalt beobachtet worden. Wenden wir uns zunächst seinem Bildungsvorgang zu.

Beim anodischen Vorgang haben wir zweierlei primäre Reaktionen zu betrachten. Erstens geht das Kobaltoion durch Aufnahme einer positiven Ladung in das Kobaltiion über. Im Sinne obigen Schemas könnte der Vorgang durch die Gleichung ausgedrückt werden:

1. $\overset{++}{Co} + (+) = \overset{+++}{Co}$

Nernst [1]) hat nun für solche elektrolytische Übergänge von Ionen z. B. von Ferro- in Ferriionen und umgekehrt die Auffassung ausgesprochen, dass da, wo wir Um-

[1]) Vergl. Fredenhagen, Zeitschr. für anorg. Chemie 29, 401.

ladungen von Ionen an der Anode oder Kathode beobachten, elektrolytischer Sauerstoff oder Wasserstoff mindestens als mitwirkend zu denken seien. Im Sinne dieser Auffassung würde der Verlauf der anodischen Bildung von Kobaltisulfat gemäss der Gleichung:

2. $2\,\overset{++}{Co} + 3\,\overline{\overline{SO_4}} + 2\,\overset{+}{H} + O =$
$2\,\overset{+++}{Co} + 3\,\overline{\overline{SO_4}} + H_2O$

anzunehmen sein. Es kommt in dieser Gleichung, besonders wenn man sie als Äquivalentgleichung schreibt:

2a. $2\,CoSO_4 + H_2SO_4 + O = Co_2(SO_4)_3 + H_2O$

dann auch die Tatsache zum Ausdruck, dass Kobaltisulfat, in welchem die gleiche Kobaltmenge $1^1/_2$ mal so viel SO_4 bindet als im Kobaltosulfat, nur in saurer Lösung entstehen kann.

Nun erwähnte aber schon Marshall in seiner Arbeit, dass nur ein Teil des Stromes zur Oxydation verwendet werde und grosse Mengen Sauerstoff entwickelt werden «auf dem gewöhnlichen Wege der Wasserzersetzung». Ein Teil des Stromes wirkt also nicht auf Kobaltoionen, sondern entlädt $\overline{\overline{SO_4}}$ Ionen nach der Gleichung:

3. $\overline{\overline{SO_4}} + 2\,(+) = SO_4$ und

3a. $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$

Über die Bedingungen, unter denen Vorgang 1. diesem gegenüber vorwaltet, lässt sich streng genommen a priori nicht viel voraussagen. Denkt man daran, dass der analoge Vorgang der elektrolytischen Bildung von Ferri- aus Ferrosalz nach Öttel [1]) auch von Sauerstoffentwickelung begleitet sein kann, und mit sinkender Stromdichte gegenüber dem, der anodischen Sauerstoffentwickelung begünstigt wird, so darf man vielleicht mit Recht ähnliches auch hier erwarten.

Sowie nun aber Kobaltisulfat gebildet ist, tritt ein sekundärer Vorgang auf, indem dieses Salz mit Wasser reagiert unter Rückbildung von Kobaltosulfat und dadurch

[1]) Zeitschr. für Elektrotechnik und Elektrochemie I, 30.

ebenfalls eine Sauerstoffentwickelung veranlasst. Dies geschieht nach der Gleichung:

4. $Co_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,CoSO_4 + H_2SO_4 + O$

Dieser sekundäre Vorgang wirkt der anodischen Co^{+++}-Bildung direkt entgegen. Es müssen daher die Bedingungen so getroffen werden, dass einerseits Reaktion 1. gegen Reaktion 3. begünstigt, andererseits Vorgang 4. eingeschränkt wird.

Wie letzteres zu geschehen hat, ergibt sich, wenn man bedenkt, dass der, durch Gleichung 4. ausgedrückte Vorgang eigentlich ein Ionenvorgang ist, und also seinem Wesen nach folgendermassen zu formulieren ist:

5. $2\,Co^{+++} + 2\,OH^{-} (+ 2\,H^{+} + 3\,SO_4^{--}) =$
$2\,Co^{++} + H_2O + O (+ 2\,H^{+} + 3\,SO_4^{--})$

Beschleunigt wird er also um so mehr, je grösser die Konzentrationen der Kobalti- und der Hydroxylionen in der Lösung sind. Im Laufe der Elektrolyse nimmt nun die Konzentration des Kobaltisalzes zu, es muss also danach getrachtet werden, dieses möglichst wenig Kobaltiionen bilden zu lassen, denn nur diese sind befähigt, mit den Hydroxylionen nach Gleichung 5. zu reagieren. Der Hydroxylionenkonzentration wirken wir entgegen durch Zusatz von Wasserstoffionen. Hierzu eignet sich am besten Schwefelsäure, die ja schon, wie Gleichung 2a. lehrt, als positive Ladung übertragendes Material erforderlich ist und zweckmässig im Überschuss zugegeben wird.

Würde an der Anode entstandenes Kobaltisulfat an die Kathode gelangen, so würde hier alsbald der umgekehrte Vorgang wie dort stattfinden, d. h. Reduktion zu Kobaltosulfat. Man muss also, wie auch Marshall es getan hat, beide Räume durch ein Diaphragma trennen. Als Elektrolyt für den Kathodenraum kommt dann eine reine Schwefelsäurelösung in Betracht.

An der Kathode haben wir den Vorgang:

6. $2\,H^{+} + 2\,(-) = H_2$

Wasserstoff entlädt sich also hier und entweicht, SO_4^{--}-Ionen

wandern von hier nach dem Anodenraum. Hierdurch treten die, durch die Wanderungsverhältnisse bedingten Konzentrationsunterschiede im Kathoden- und Anodenraum auf.

Betrachten wir zunächst an Hand der Überführungszahlen der Schwefelsäurionen die im Kathoden- und Anodenraum sich bildenden Konzentrationsverschiedenheiten der freien Schwefelsäure unter der Annahme, dass der Elektrolyt aus dieser allein bestehe.

Für n, die Überführungszahl des Anions der Schwefelsäure sei, da diese Zahl bekanntlich mit ihrer Konzentration und der Temperatur variiert, der mittlere Wert von 0,2 gesetzt; 1 – n, die Überführungszahl des Kations ist dann 0,8. Nach dem Passieren der Elektrizitätsmenge F = 96580 Coul sind unter der gemachten Annahme folgende Verhältnisse eingetreten:

An der Kathode ist 1 Mol $\overset{+}{H}$-Ionen entladen worden, durch Wanderung sind 0,8 Mole $\overset{+}{H}$-Ionen aus dem Anodenraum hinzugekommen. Ausgewandert sind 0,2 Grammäquivalente $\overset{--}{SO_4}$-Ionen in den Anodenraum, zurückgeblieben daher noch 0,8 Grammäquivalente $\overset{--}{SO_4}$-Ionen, die mit den eingewanderten $\overset{+}{H}$-Ionen 0,8 Grammäquivalente H_2SO_4 bilden. Der Verlust im Kathodenraum beträgt also 0,2 Grammäquivalente H_2SO_4.

An der Anode hat sich ein Grammäquivalent $\overset{--}{SO_4}$-Ionen entladen und sich unter Sauerstoffentwickelung mit Wasser zu neuer Schwefelsäure umgesetzt, hat also ein Mol $\overset{+}{H}$-Ionen aus dem Wasser erzeugt. 0,8 Mole $\overset{+}{H}$-Ionen sind ausgewandert, im ganzen sind also 0,2 Mole $\overset{+}{H}$-Ionen hinzugekommen, welche mit den eingewanderten 0,2 Grammäquivalenten $\overset{--}{SO_4}$-Ionen 0,2 Grammäquivalente H_2SO_4 bilden, um die somit die Anodenlösung reicher geworden ist.

In der Zeit also, in der ein Grammäquivalent H_2SO_4 zerlegt wird, reichert sich die Anodenlösung um 1/5 Grammäquivalent Schwefelsäure an. Elektrolysiert man beispiels-

weise mit 2 Amp., so wandern in einer Stunde, wie sich aus den elektrochemischen Äquivalenten berechnen lässt, 0,73 Gramm Schwefelsäure vom Kathoden- in den Anodenraum hinein.

Durch die Gegenwart von Kobaltosulfat werden diese Erscheinungen folgendermassen verändert: Die Entstehung von 1 Mol Kobaltisulfat verbraucht nach Gleichung 2., wenn 2 positive Ladungen an der Anode aufgenommen werden, 1 Mol H_2SO_4, d. h. jetzt wird gleichviel Schwefelsäure verbraucht, als vorher durch die Einwirkung der entladenen $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen auf das Wasser gebildet worden war. Die Konzentration der freien Schwefelsäure im Anodenraume würde also, wenn Kobultisulfat mit quantitativer Stromausbeute entstünde, nicht steigen, sondern um 0,8 Mole abnehmen, wenn im Kathodenraum eine Konzentrationsverminderung von 0,2 Mole stattfindet. Denn in dieser Zeit beträgt, wie gezeigt wurde, die Zunahme im Anodenraum 0,2 Mole H_2SO_4. Da aber die anodische Sauerstoffentwickelung sowohl als die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats stets freie Schwefelsäure liefern, so kann demnach, wenn diese Vorgänge die Kobaltisulfatbildung sehr überwiegen, eine Zunahme der anodischen Schwefelsäure durch die Wanderungsverhältnisse erfolgen.

Im Kathodenraum findet jedenfalls stets eine Verminderung der Säurekonzentration statt, und man muss bei längerer Elektrolyse für Ersatz der verschwindenden Anteile um so häufiger sorgen, je kleiner der Kathodenraum ist. Die Säurekonzentrationsverminderung im Kathodenraum wird noch gesteigert, wenn neben $\overset{+}{H}$-Ionen auch Co^{++} bezw. Co^{+++} Ionen an der Überführung des positiven Stromes teilnehmen, und zwar um so mehr, als diese Kationen nicht schneller, sondern langsamer wandern als die $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen.

Betrachten wir nur die Co^{++} Ionen, welche wohl im Elektrolyten bei den folgenden Versuchen vorherrschen

dürften. Denn aus der Analogie mit den Ferrisalzen, welche eine viel weniger weitgehende Dissociation als die Ferrosalze erleiden, ist zu erwarten, dass auch die Kobaltiionen den Kobaltoionen gegenüber in bedeutend geringerer Menge vorhanden sind. Ausserdem deutete die Farbe der Kathodenlösung, welche während der Elektrolyse nie grün wurde, darauf hin, dass höchstens geringe Mengen Co^{+++}-Ionen an der Überführung teilnehmen können. Es wird dann das Wanderungsverhältnis $\frac{Co^{++}}{H^{+}}$ bedingt durch das Verhältnis, in dem diese Ionen im Anodenraum vorliegen, und durch dasjenige ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten. Ersteres ist gewiss immer nur klein, da die stark dissociierte Schwefelsäure die ohnehin geringe Dissociation des Kobaltosulfats noch sehr erheblich vermindern dürfte. Letzteres ist, wenn man das Kobalt dem, ihm bezüglich der Überführungszahl des Sulfats nahestehenden Natrium gleichsetzt bei etwa 1/6. Abgesehen von der gewöhnlichen Diffusion werden also stets nur verhältnismässig wenig Co^{++}-Ionen als Träger des positiven Stromes in den Kathodenraum dringen. Freilich geht stets auch ein Teil des Kobalts durch Leitung in die Kathodenlösung und gibt zur Entstehung eines Niederschlags von metallischem Kobalt auf der Kathode Veranlassung.

Die Konzentration der Schwefelsäure, welche, wie wir sahen, für die Ausbeute an Kobaltisulfat so wichtig ist, wird also durch diese Wanderungserscheinungen sich fortwährend ändern und bedarf der Überwachung.

In betreff der Temperatur kann schon aus theoretischen Erwägungen geschlossen werden, dass eine Erniedrigung derselben die Bildung von Co^{+++} begünstigen muss. Denn da diese durch die Einwirkung des Kobaltisulfats auf Wasser beeinträchtigt und letztere durch Wärme enorm gesteigert wird, so wird die Co^{+++}-Bildung um so mehr eingeschränkt bezw. ganz aufgehoben, je höher die Temperatur ist.

Experimenteller Teil.

Die zunächst ausgeführten Versuche bezweckten, den quantitativen Verlauf der Elektrolyse von schwefelsaurer Kobaltsulfatlösung unter verschiedenen Umständen zu studieren. Hierbei sollte der Vorgang analytisch verfolgt werden. Es sei daher die Beschreibung der analytischen Verfahren vorausgeschickt. Im zweiten Teile soll die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats betrachtet werden, und schliesslich seien einige Messungen von Potentialen der Kobaltisalzlösungen angeführt.

Analysen.

Am Ende jeder Elektrolyse wurde die Anodenlösung analysiert und zwar wurden bestimmt:

1. Das Volumen der Anodenlösung.
2. Die Menge des Co^{+++}.
3. Der Gesamtkobaltgehalt und durch Differenz die Menge von Co^{++}.
4. Die freie Schwefelsäure.

Das Kobaltisalz wurde bestimmt durch Titration mit Ferrosulfat und Permanganat nach der bereits von Marshall angewandten Methode. Infolge der Zersetzlichkeit der Kobaltilösungen wurden stets sofort nach dem Unterbrechen des Stromes diese Titrationen vorgenommen. Mittels einer abgekühlten Pipette wurden zwei Proben herausgenommen und in bereitgehaltene kalte, und stark angesäuerte Ferrosulfatlösung bekannten Gehaltes fliessen gelassen. Das Eisen wird hierbei oxydiert nach der Gleichung:

$$Co_2(SO_4)_3 + 2\,Fe\,SO_4 = 2\,Co\,SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$$

Hierauf wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, und mit Permanganat das überschüssige Eisen zurücktitriert. Zur Erläuterung diene das folgende Beispiel: 5 ccm Ferrosulfatlösung erforderten 7,68 ccm Permanganatlösung, nach Zusatz von 5 ccm Kobaltisalzlösung nur noch 2,5 ccm. Die Differenz = 5,18 ccm entsprach dem durch das Kobalt oxydierten Eisen. Dieses hat also, da 1 ccm der Permanganatlösung 0,00202 gr Sauerstoff zu liefern vermochte, 5,18. 0,00202 = 0,01046 gr Sauerstoff an das Eisen abgegeben. Da 1 Atom O 0,2 Atome $\overset{+++}{Co}$ anzeigt, so enthielten die 5 ccm = 0,07664 gr $\overset{+++}{Co}$.

Die Genauigkeit der Kobaltisalztitration wurde durch die Menge des vorhandenen Gesamtkobalts beeinflusst, da konzentriertere Lösungen des letzteren infolge ihrer intensiver roten Färbung das Erkennen des Endpunktes erschwerten. Daher musste die Lösung nach der erfolgten Reduktion durch das Ferrosalz stets stark verdünnt werden. Die Rotfärbung durch das Permanganat ist jedoch so stark von derjenigen des Kobaltosalzes verschieden, dass man bei einiger Übung, und wenn nicht allzuviel Kobalt zugegen ist, schon den ersten Tropfen der überschüssigen Chamäleonlösung erkennen kann.

Der Gesamtkobaltgehalt wurde durch Elektrolyse bestimmt nach der, auch beim Nickel angewandten Methode. Mit einer Pipette wurde ein bestimmtes Volumen, das je nach der vorhandenen Menge Kobalt grösser oder kleiner gewählt wurde, herausgenommen, in ein Becherglas gegeben und nach Verdünnen mit etwas Wasser durch Erwärmen das Kobaltisalz gänzlich zerstört. Dann wurde die Lösung mit 10 gr Ammonsulfat versetzt und nach erfolgter Auflösung mit Ammoniak neutralisiert. Hierauf wurden noch 30 ccm Ammonik (spez. Gew. 0,96) zugefügt und mit Wasser das ganze auf 100 ccm aufgefüllt und elektrolysiert.

Als Kathode diente eine Winkler'sche Drahtnetzelektrode. Die Stromstärke variierte zwischen 0,5—0,7 Amp.; die Dauer war gewöhnlich 3 Stunden. Vor dem Unterbrechen der Analyse wurde stets eine kleine Probe ent-

nommen und mit Schwefelammon auf Kobalt geprüft. Während nun bei der analogen Nickelbestimmung nach erfolgter Ausfällung des Metalls einfach die Kathode herausgehoben und abgespült werden kann, so stellte sich heraus, dass beim Kobalt ein Abhebern der Lösung und Nachgiessen von Wasser ohne den Strom zu unterbrechen absolut notwendig ist. Selbst bei sehr raschem Herausheben der Elektroden, die zu diesem Behufe an demselben Stativ angebracht waren und Weiterelektrolysieren in reinem Wasser wurde zu wenig Kobalt gefunden. Wurde die Kathode, auf der das Kobalt sich befand, einige Zeit in der ammoniakalischen Lösung stehen gelassen, so zeigte schon die deutlich erkennbare Farbenveränderung an, dass beträchtliche Mengen des Metalls wieder in Lösung gegangen waren.

Die freie Schwefelsäure wurde durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge ermittelt, nachdem durch Erwärmen der Lösung wieder alles Kobalti- in Kobaltosalz zurückgeführt war. Hierbei war zu berücksichtigen, dass aus dem vorhandenen Kobaltisulfat eine, diesem entsprechende Menge freie Schwefelsäure durch dessen Übergang in Kobaltosulfat entstand. Daher musste aus dem bekannten Gehalt an $\overline{\overline{\overline{Co}}}$ die, durch die Zersetzung gebildete Schwefelsäure berechnet und von der, durch Titration gefundenen subtrahiert werden. Die Berechnung gestaltete sich folgendermassen:

Beispiel.

1 ccm Anodenlösung entsprach 29,8 ccm $\frac{n}{10}$ Na OH

1 ccm „ enthielt 0,0154 gr $\dot{Co}^{+++}$

Da nun nach der Gleichung:

$$Co_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,CoSO_4 + H_2SO_4$$

sich verhalten

$$2\,\dot{\overline{Co}}^{+++} : H_2SO_4 = 0{,}0154 : x$$

so entsprachen der vorhandenen Menge

$$\dot{\overline{Co}}^{+++} = 0{,}0128 \text{ gr } H_2SO_4$$

0,0049 gr H_2SO_4 entsprechen 1 ccm $\frac{n}{10}$ Na OH
0,0128 „ folglich 2,61 ccm „

Die der freien Schwefelsäure entsprechende Anzahl ccm Natronlauge ist also 29,8

$$- \ 2{,}6$$

$$= 27{,}2 \text{ ccm}$$

Die Schwefelsäure war somit 2,72 n.

Zur Erkennung des Endpunktes der Titrationen wurden bei den Säurebestimmungen Tüpfelproben mit Kongopapier gemacht, da die Anwendung der gebräuchlichen Indikatoren der roten Farbe des Kobaltsalzes wegen nicht zweckmässig ist, und ausserdem das Kongopapier genügend genaue Resultate lieferte. Es zeigt etwas zu wenig Säure an als z. B. mit Phenolphtalein gefunden wird. Eine neutrale Kobaltosulfatlösung wurde mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure versetzt und mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert unter Benützung von Kongopapier. Statt 10 ccm wurden bloss 9,85 ccm Na OH verbraucht. Der Fehler konnte für diese Messungen, wo es sich hauptsächlich um Vergleichsresultate handelt, vernachlässigt werden.

Erster Teil.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung bei den Elektrolysen war dadurch bedingt, dass die Bildung des Kobaltisulfats gasanalytisch nach dem Oettel'schen Verfahren verfolgt werden sollte. Infolge dessen war von vornherein die Anwendung eines dem Marshall'schen ähnlichen Apparates ausgeschlossen, sondern es mussten geschlossene Gefässe zur Verwendung kommen. Von dem Gedanken ausgehend, dass Kühlung in dem äusseren Gefässe besser zu bewerkstelligen sei als in einer inneren Tonzelle, wurde der Anodenvorgang zunächst in dieses verlegt. Es bestand aus einem oben mit Gummipfropfen verschliessbaren Becherglas, in welchem die Tonzelle sich befand. Um diese herum war ein Platinblechzylinder gelegt, der als Anode diente. Die Gasanalysen wiesen aber Unregelmässigkeiten auf, die nur einer Entmischung der Anodenlösung zugeschrieben werden konnten. Die Kobaltisulfatbildung erfolgte in dem schmalen ringförmigem Raume zwischen der Tonzelle und dem Platinzylinder, wo sich auch die Säurekonzentration am stärksten veränderte. Die Ergebnisse der Versuche waren sehr schwankend. Es erwies sich als schwierig, hier eine richtige Durchmischung der Anodenlösung zu bewerkstelligen. Aus diesem Grunde wurde die umgekehrte Anordnung gewählt, bei der der Oxydationsvorgang in die Tonzelle hineinverlegt wurde, wo mit Leichtigkeit ein Rührer angebracht werden konnte.

Hierbei diente als Elektrolysiergefäss ein dünnwandiges Becherglas von 2—300 ccm Inhalt. In dieses wurde als Kathodenflüssigkeit die verdünnte Schwefelsäure gefüllt. Ein Kupferblechzylinder bildete die Kathode. Die Anodenlösung befand sich in der Tonzelle, die mit einem Gummipfropfen verschlossen war. Um der elektrischen Endos-

mose entgegenzuwirken, sowie um einen gasdichten Abschluss zu sichern, wurde die Tonzelle mit dem Stopfen ganz in der Säure untertauchen gelassen. Durch den vierfach durchbohrten Pfropfen wurde die, in ein Gasrohr eingeschmolzene Anode eingeführt bestehend aus einem Platinblechzylinder von 5 cm Höhe und 4,8 cm Umfang, ferner ein Thermometer und ein Rohr zum Auffangen des Anodengases. Durch die vierte Öffnung war ein oben und unten offenes Glasrohr gesteckt. In diesem befand sich ein Glasstab, der in der Zelle zu einem horizontalen Ring gewunden war und innerhalb des Platinzylinders auf- und abbewegt werden konnte. Oben ragte er nur wenig über das Glasrohr hinaus und konnte durch ein darüber gestülptes Stück Gummischlauch gasdicht abgeschlossen werden. Mit diesem Rührer wurde zwischen den einzelnen Gasanalysen die Flüssigkeit öfters durchmischt. Der ganze Apparat wurde in einen Hempel'schen Kühlkasten gestellt. Dieser besteht aus einem zylindrischen Blechgefäss, das in eine hölzerne Kiste versenkt ist. Der Zwischenraum zwischen dem Blechbehälter und den Holzwänden ist mit getrockneter Schafwolle ausgefüllt. In das innere Gefäss wurde Eis und Wasser gefüllt und in dieses der Elektrolysierapparat gestellt. Durch ein Tuch wurde oben die Wärme abgehalten. Die Kühlung war so eine vorzügliche und die Temperatur der Anodenzelle selbst bei Gang über Nacht am folgenden Morgen noch konstant.

Bei den Versuchen mit verschiedenem Säuregehalt wurde stets der Kathodenraum mit der Säure gleicher Konzentration, wie der Anodenraum beschickt. Bei den niederen Säurekonzentrationen wurde von Zeit zu Zeit der Kathodenlösung frische Säure zugefügt.

Während der Elektrolysen wurde nun nach gewissen Zeiten das Anodengas aufgefangen. Dieses wurde seiner Menge nach verglichen mit dem Knallgas, welches zu gleicher Zeit in einem, in den Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltameter entwickelt wurde. Rechnet man die Menge des entwickelten Anodengases in Prozenten aus, auf die Menge des Voltametersauerstoffs gleich 100 be-

zogen, so erhält man durch Subtraktion dieses Wertes von 100 in Prozenten den zur Oxydation verwendeten Sauerstoff.

Diese Zahl aber gibt uns nicht die wirkliche Stromausbeute in Prozenten der zugeführten Strommenge im Momente der Messung an. Denn ausser an der Anode kann Sauerstoff auch durch die sekundäre Zersetzung des Kobaltisulfats geliefert werden. Es wird also von dem Augenblick an eine zu kleine Stromausbeute gefunden, wo Sauerstoff durch Zersetzung des Kobaltisulfats mit entwickelt wird. Die wie angegeben gefundenen Werte liefern aber ein Mass dafür wie die Bildung des Kobaltisulfats fortschreitet. Diese kann nicht mehr fortschreiten sowie die scheinbare Stromausbeute 0 beträgt, die wirkliche Stromausbeute aber kann nie auf 0 sinken, da stets ein Teil des Stromes dazu verwendet wird zersetztes Kobaltisulfat wieder zu produzieren. Immerhin geben die Gasmessungen ein anschauliches Bild vom Verlauf der Elektrolyse und zeigen uns den Punkt an, wo keine frischen Mengen von Kobaltisalz mehr gebildet werden. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate eines so durchgeführten Versuches.

Elektrolyse Nr. 1.

14 gr $CoSO_4$ + aq gelöst in 50 ccm 3n H_2SO_4 Stromstärke 2 Amp.

Tabelle I.

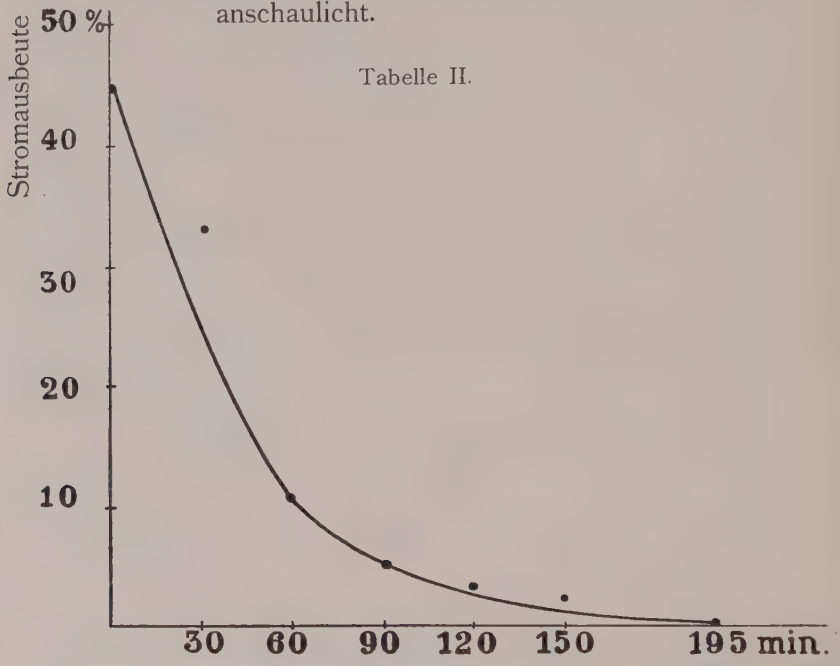
Analyse ausgef. nach	Voltameter-0	Anoden-0	Stromausbeute
0 Min.	30,5 ccm	16,8 ccm	44,5 %
30	30,6	20,5	33,1
60	30,3	26,9	11,4
90	30,9	29,2	5,5
120	33,4	32,4	3,0
150	30,5	29,8	2,3
180	22,9	22,5	0,5
195	14	14	0

Analyse der Anodenlage:

Gehalt an Co^{+++}: 1,465 gr
Gesamt Co: 2,57 gr
Co^{++}: 1,105 gr
Freie Schwefelsäure: 3,01 n

Der Gang der Stromausbeute wird durch den Verlauf der in der folgenden Tabelle eingezeichneten Kurve veranschaulicht.

Tabelle II.



Dieser Versuch ist kennzeichnend für den Verlauf einer solchen Elektrolyse. Er zeigt, dass die Stromausbeute auf 0 herabsinkt lange bevor alles Kobaltosulfat oxydiert ist. Es ist daraus zu schliessen, dass in diesem Momente die Zersetzungsgeschwindigkeit des gebildeten Kobaltisulfates gleich geworden ist seiner Bildungsgeschwindigkeit. Ähnlich verliefen alle Elektrolysen, bei denen die Verhältnisse so gewählt wurden, dass keine Kristallisation von festem Kobaltisulfat erfolgen konnte. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde in allen folgenden Versuchen so gearbeitet, dass eine Ausscheidung von Kobaltisulfat nicht erfolgen konnte.

1. Verlauf der Elektrolyse von Kobaltosulfat bei wechselnden Mengen von Säure und Kobalt, verschiedener Temperatur, Stromdichte und Anodenbeschaffenheit.

Die folgenden Versuche hatten zum Zweck, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die elektrolytische Darstellung von Kobaltisulfat am günstigsten verläuft. Aus den theoretischen Erwägungen war schon zum grössten Teil der qualitative Einfluss einzelner Versuchsbedingungen hervorgegangen. Es handelte sich nun darum, diese Einflüsse etwas näher ihrer Grösse nach zu untersuchen, und zwar insbesondere den Einfluss

1. des Säuregehalts
2. der Konzentration des Kobaltosulfats
3. der Temperatur
4. der Stromdichte und
5. des Anodenmaterials

auf die Bildung des Kobaltisulfats zu ermitteln.

A. Einfluss der Säure.

In der Einleitung wurde erwähnt, dass eine reichliche Menge freier Schwefelsäure im Anodenraum für Entstehung und Haltbarkeit des Kobaltisulfats von Wichtigkeit ist.

Bei den folgenden Versuchen variierte die Säure zwischen 0,3 n und 5 n. Bei noch stärkerer Säure erfolgte bereits Ausscheidung von Kobaltisulfat. Die Ergebnisse dieser Versuche sollen hier nicht angeführt werden, denn sie sind, wie bereits erwähnt, mit denen der ersteren nicht ohne Weiteres vergleichbar. Elektrolysiert wurde jeweils so lange bis die scheinbare Stromausbeute 0 geworden war.

Im übrigen waren die Lösungen von gleichem Kobaltgehalt und es wurde bei derselben Temperatur und Stromdichte gearbeitet. Der Kobaltgehalt betrug 0,1 Grammatom Co auf 100 ccm Lösung vor, die Stromdichte 2 Amp. und die Temperatur des Anodenraumes + 8 Grad während jeder Elektrolyse. Als Anode diente der eben angeführte

Zylinder aus glattem Platinblech, der nach jedem Versuche ausgeglüht wurde.

Zunächst zeigte sich eine Eigentümlichkeit im Verlauf der Elektrolyse, wenn diese in einer *schwach sauren* Lösung stattfand. Folgender Versuch zeigt dies:

Elektrolyse Nr. 2.

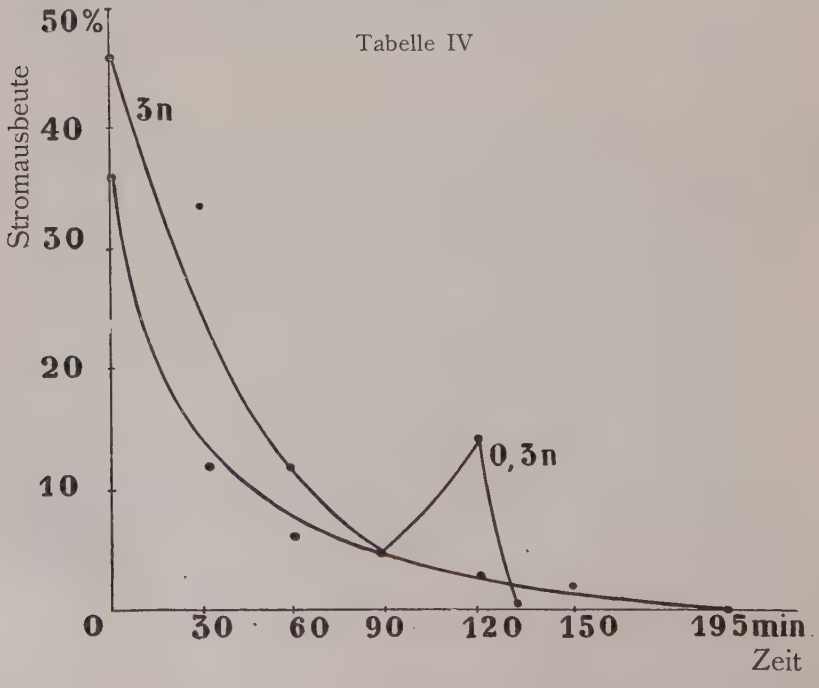
Säure: 0,3 n Co: 0,1 Gr. At. in 100 ccm
Stromdichte: 2 Amp. Temperatur des Anodenraums: 8 Grad.

Tabelle III.

Analyse ausgef. nach	Voltameter-0	Anoden-0	Stromausbeute (scheinbar)
0 St.	28,2 ccm	17,9 ccm	36,52 %
1/2	30,03	26,2	12,76
1	30,43	28,5	6,35
1 1/2	30,76	29	5,72
2	32,93	28,2	14,37
2 1/4	24,43	24,6	0
2 1/2	20,0	19,9	0

Zeichnet man die zugehörige Stromausbeutekurve, so sieht man, dass sie einen von dem in Tabelle II angegebenen verschiedenen Verlauf hat Zum Vergleich ist diese in der folgenden Tabelle mit eingezeichnet.

Tabelle IV

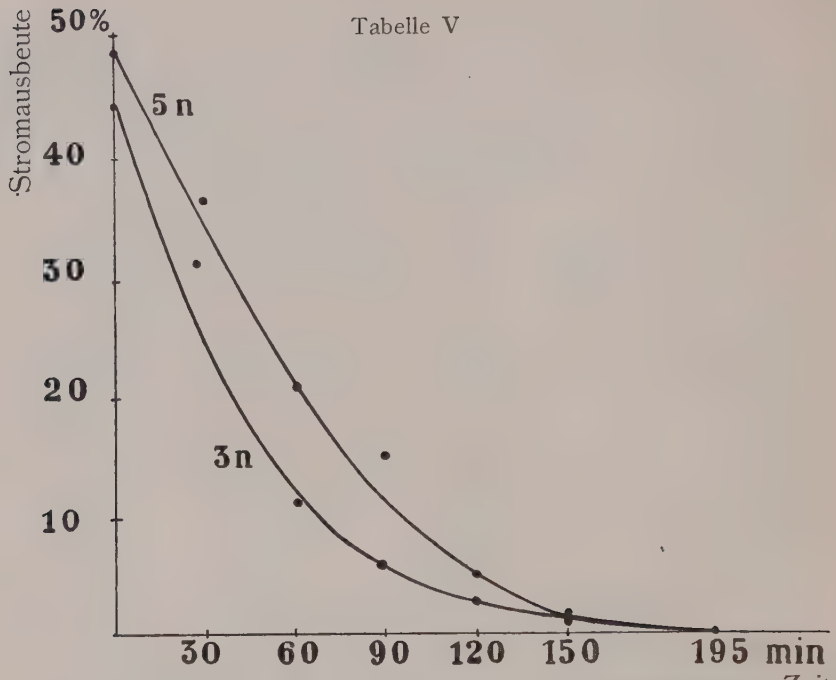


Man sieht hieraus wie die, aus der Gasentwicklung sich ergebende scheinbare Stromausbeute in die Nähe von 0 gesunken wieder zu steigen anfing und erst dann gänzlich auf 0 herabsank. Diese Erscheinung trat bei allen Elektrolysen, die in schwacher Säure ausgeführt wurden, auf und dürfte auf Konzentrationsänderungen der freien Schwefelsäure im Anodenraum zurückzuführen sein.

Es ist nämlich nach den Gasanalysen die Kobaltisulfatbildung am Anfange eine recht reichliche. Hierzu werden erhebliche Mengen von Schwefelsäure verbraucht, und da diese nur in kleiner Quantität vorhanden ist, so vermindert sich ihre Konzentration so stark, dass dadurch die Zersetzung des Kobaltisulfats sehr bedeutend wird. Dies bedingt zunächst das rasche Sinken der scheinbaren Stromausbeute, und der weitere Säureverbrauch hört fast auf. Durch die Wanderungserscheinungen tritt aber neue Säure hinzu. Hierdurch verlangsamt sich wieder die Zersetzung, und die sekundäre Sauerstoffentwicklung lässt nach, und so wird ein Wiederansteigen der Stromausbeute gefunden. Es vermehrt sich nun wieder die Kobaltisulfatmenge bis ihre Konzentration auch bei der gesteigerten Säurekonzentration eine immer schnellere Wiederzersetzung bedingt, wodurch dann eine stetige Abnahme der Stromausbeute bis auf 0 erfolgt. Die Elektrolyse in n-Säure zeigte die erwähnten Unregelmässigkeiten in erhöhtem Masse.

Ist anfangs die Säurekonzentration erheblicher z. B. 3 n und 5 n, so ist der durch die Kobaltisulfatbildung veranlasste Säureverbrauch nicht so stark, dass dadurch jenes Salz schnell eine grosse Zersetzlichkeit erlangte. Seine Menge wächst daher regelmässiger bezw. die Stromausbeute nähert sich anfangs langsamer aber stetiger dem Nullwert als bei geringerer Anfangskonzentration der Säure. Tabelle V zeigt den Verlauf der Stromausbeutekurve bei Versuch 6 mit 5 n-Säure. Der Abstieg erfolgt hier, wie der Vergleich mit der Kurve in 3 n-Säure zeigt langsamer.

Tabelle V



Die Endresultate dieser Versuche sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Diese enthält:

1. die Stärke der Säure vor der Elektrolyse,
2. die Anzahl Grammatome Co in 100 ccm der Anodenlösung vor der Elektrolyse,
3. die Temperatur der Anodenlösung während der Elektrolyse,
4. die Stromstärke,
5. die Dauer der Elektrolyse bis zur Stromausbeute 0,
6. die Stärke der Anodensäure nach der Elektrolyse,
7. das Atomverhältnis von Co^{+++} : Co^{++} am Ende der Elektrolyse,
8. die Anzahl Grammatome Co^{+++} in 100 ccm der Anodenlage,
9. die Anzahl Grammatome Gesamt Co ccm der Anodenlage.

Tabelle VI.

Vers. No.	Sre. v. Elktl.	Gr. At Co	Temp.	Amp.	Dauer	Sre. n. Elktl.	+++++ Co : Co	(N. Elktls.) Gr. At. +++ Co	(N. Elktls.) Gr. At. Ges. Co.
3.	$\frac{n}{3}$	0,1	8°	2	2½ St.	1,40 n	0,26 : 1	0,0155	0,0753
4.	n	„	„	„	7	2,37	0,64 : 1	0,0328	0,0840
5.	3n	„	„	„	3¼	3,02	1,44 : 1	0,0494	0,0871
6.	5n	„	„	„	4¼	4,46	2,72 : 1	0,0593	0,0811

Was die Dauer dieser Elektrolysen anbelangt, so war zu erwarten, dass diejenige mit der schwächsten Säure am ehesten beendet sei. Denn es ist hier die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kobaltisulfats am grössten, sodass bald der Punkt erreicht werden muss, wo gleichviel von diesem Salz gebildet als zerstört wird, die scheinbare Stromausbeute 0 somit eintritt. Wie man sieht, trifft dies auch zu, indem Versuch 3 mit der $\frac{n}{3}$ Säure die kürzeste Dauer hatte. Die längste Dauer hatte Versuch 4 in n-Säure. Mehrere mit dieser Säurekonzentration ausgeführte Elektrolysen zeigten hierin Übereinstimmung. Es dürfte dies hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben sein, dass die oben erwähnten Unregelmässigkeiten hier am stärksten eintraten. Eine mittlere Dauer hatten die regelmässig verlaufenden Versuche mit 3 n und 5 n-Säure.

Die Betrachtung der Säurezunahmen bei den einzelnen Versuchen bestätigt die aus der Erörterung der Wanderungserscheinungen gefolgerten Verhältnisse. Es ist nämlich diese Zunahme bei den Versuchen mit geringerer Anfangssäurekonzentration (Versuch 3 und 4) bedeutend höher als bei denjenigen mit grösseren Säuremengen, und bei Versuch 6 ist sogar eine Abnahme derselben eingetreten. Bei Elektrolyse 3 und 4 ist die Kobaltisulfatbildung so gering, dass die hierzu verbrauchte Schwefelsäure durch Wanderung reichlich ersetzt wird, während bei Versuch 5 gerade ungefähr gleichviel verschwindet wie aus dem Kathodenraum hinzutritt, sodass die Konzentration der Säure am Ende nahezu gleich wie am Anfang ist. Bei Versuch

6 endlich wird schon so viel Kobaltisulfat erzeugt, dass die Ionenwanderung nicht mehr für genügenden Ersatz der verbrauchten Säure aufkommen kann und eine Verminderung ihrer Konzentration die Folge ist.

Die Verhältnisse $\frac{Co^{+++}}{Co^{++}}$ nehmen mit der Säurekonzentration zu und zwar bei den höheren Konzentrationen langsamer als bei den niederen. Dasselbe gilt für die absolute Menge von Co^{+++}, die vom Vers. 3 auf 4 auf ungefähr das Doppelte, von Vers. 4 auf 5 bloss noch um ca. $^1/_3$ und von diesem zum letzten Versuch nur noch um ca. $^1/_5$ gestiegen ist.

Die Tatsache, dass die Gesamtmenge des am Ende der Elektrolysen vorhandenen Kobalts bei Vers. 3 am geringsten war spricht für den, im theoretischen Teil dargelegten Umstand, dass die Beteiligung der Kobaltionen an der Überführung des Stromes hauptsächlich durch das Verhältnis der $\frac{Co^{++}}{H+}$ Ionen bedingt ist. Bei diesem Versuche war die Wasserstoffionenkonzentration verhältnismässig gering und liess daher eine relativ starke Übertragung von Kobaltionen in den Kathodenraum zu.

Demgemäss müsste allerdings bei Versuch 6 die grösste Menge Kobalt zugegen sein, da durch die hohe Wasserstoffionenkonzentration seiner Anteilnahme an der Stromleitung hier am meisten entgegengewirkt wurde. Hingegen ist zu bedenken, dass bei allen Versuchen, wo Tondiaphragmen zur Verwendung gelangen die, durch die Diffusion und elektrische Endosmose bedingten Versuchsfehler unvermeidlich sind, und dass diese Einflüsse sich gerade auf die Kobaltkonzentration am meisten geltend machen.

Trotz dieser Komplikationen wird durch diese Versuche experimentell bestätigt, dass die Oxydation einer gegebenen Menge von Kobaltsulfat sich auf einen um so grösseren Teil erstreckt, je mehr Säure in der Lösung ist.

B. Einfluss der Kobaltkonzentration.

Um eine grosse Menge von Kobaltisulfat zu erhalten, ist es offenbar notwendig, auch die Kobaltkonzentration

nicht zu niedrig zu wählen, denn je mehr Kobalt die Lösung enthält, desto mehr kann der Elektrolyse unterworfen werden. Die folgenden Versuche bei verschiedenen Kobaltkonzentrationen hatten den Zweck festzustellen, welcher Teil des jeweils vorhandenen Kobalts in Säuren gleicher Konzentrationen zu Co^{+++} oxydiert werden konnte.

Der Kobaltgehalt wechselte zwischen $\frac{n}{10}$ und 3 n; die Schwefelsäure war bei jedem Versuche zu Anfang normal, ebenso waren Temperatur und Stromdichte stets dieselben. Elektrolysiert wurde wieder bis die Stromausbeute 0 geworden war. Es wurden folgende Resultate erzielt:

Tabelle VII.

Vers. No.	Sre. v. Elktl.	Vor Elktrl. Gr. At. Co.	Temp.	Amp.	Dauer	Sre. n. Elktl.	$Co^{+++} : Co^{++}$	NachElktl. Gr. At. Co^{+++}	NachElktl Gr. At. Ges. Co.
7.	n	0,005	8°	2	1 St.	1,27 n	5,43 : 1	0,0040	0,0047
8.	„	0,01	„	„	1¼	1,23	5,63 : 1	0,0075	0,0088
9.	„	0,025	„	„	2	1,22	4 : 1	0,0166	0,0210
10.	„	0,05	„	„	4¾	1,98	3,82 : 1	0,0296	0,0373
11.	„	0,133	„	„	6¾	3,45	3,45 : 1	0,0559	0,100

Die Dauer dieser Elektrolysen richtete sich naturgemäss nach dem jeweiligen Kobaltgehalt. Sie war am kürzesten beim geringsten, am höchsten beim grössten Kobaltgehalt. Beim Versuch 7 und 8 war so wenig Kobalt vorhanden, dass die Umwandelungsgrenze schon nach ungefähr einer Stunde erreicht war.

Die Säurekonzentrationen am Ende der Elektrolysen waren trotz gleicher Anfangsmengen sehr verschieden, entsprechend der verschiedenen Dauer der Versuche und der ungleichen Menge von entstandenem Kobaltisulfat. In allen Fällen erfolgte eine Zunahme der Säurekonzentration. Diese war bei den ersten 3 Versuchen infolge ihrer kurzen Dauer und der relativ reichlichen Kobaltisulfatbildung gering. Bei den folgenden Elektrolysen wurde der Verbrauch an Säure für die grösseren absoluten Mengen von Kobaltisulfat überwogen durch den Einfluss der längeren Ver-

suchsdauer, sodass soviele Säure in den Anodenraum einwandern konnte, dass dadurch eine beträchtliche Konzentrationszunahme erfolgen konnte.

Die Mengen von Co^{+++} nahmen mit wachsendem Kobaltgehalt zu und zwar bei den niederen Kobaltkonzentrationen (bis $\frac{n}{2}$) ungefähr proportional diesen, bei den höheren jedoch immer langsamer. Dementsprechend verminderte sich stetig der Wert des Verhältnisses $Co^{+++} : Co^{++}$. Beim Versuche 7 mit $\frac{n}{10}$ Co Gehalt sollte dieses am grössten sein; tatsächlich wurde es bei demjenigen mit $\frac{n}{5}$ Co etwas höher gefunden. Wahrscheinlich war beim Versuch 7 die Oxydation eine weitergehende als die Analyse angibt. Ein kleiner Analysenfehler kann hier das Ergebnis sehr stark beeinflussen.

Die Abnahme des Verhältnisses $Co^{+++} : Co^{++}$ zeigt deutlich, dass man über eine gewisse Konzentration von Co^{+++} nicht gelangen kann, dass also eine bestimmte Menge Kobaltosulfat umso unvollständiger in das Kobaltisalz übergeht, in je höherer Konzentration sie vorliegt.

Die absolute Menge von Co^{+++} wurde bei diesen Versuchen durch die verschiedene End-Säurekonzentration stark beeinflusst. Ausserdem war infolge der ungleich langen Dauer der Elektrolysen bald mehr, bald weniger Kobalt aus der Zelle hinausgegangen, sodass aus diesen Gründen diese Resultate für genaue Vergleiche nicht brauchbar sind. Es wurde daher darnach getrachtet, durch eine etwas veränderte Arbeitsweise diese Einflüsse so gut wie möglich zu beseitigen.

Hierzu dienten einige Versuche, bei denen jedesmal gleich lange elektrolysiert wurde, die also nicht bis zur Stromausbeute 0 ausgedehnt wurden. Es wurden durch die Lösungen gleiche Strommengen hindurchgeschickt, und dadurch bewirkt, dass am Ende die Säurekonzentrationen nahezu dieselben waren. Bei jedem Versuche wurde während 2 Stunden mit 2 Amp. elektrolysiert. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle VIII.

Vers. No.	Sre. v. Elktl.	Vor Elktl. Gr. At. Co.	Temp.	Amp.	Dauer	Sre. n. Elktl.	$Co^{+++} : Co^{++}$	Nach Elktl. Gr. At. Co^{+++}	Nach Elktl. Gr. At. Ges. Co
12.	n	0,05	8°	2	2 St.	1,30 n	1,30 : 1	0,0245	0,0434
13.	„	0,1	„	„	„	1,56	0,59 : 1	0,0326	0,0878
14.	„	0,133	„	„	„	1,68	0,30 : 1	0,0265	0,1145

Theoretisch ist zu erwarten, dass mit zunehmender Konzentration des Kobaltosulfats, gleiche Säurekonzentration vorausgesetzt, die anodische Bildung von Kobaltisulfat gegenüber der anodischen Sauerstoffentwicklung bevorzugt würde. Und wenn nun die Zersetzung des Kobaltisulfats lediglich vom Säuregehalt der Lösungen abhinge, so müsste mit steigendem Co^{++} Gehalt der Anodenlauge von der gleichen Strommenge auch immer mehr Co^{+++} gebildet werden. Dies traf bei Versuch 13 zu, wo mehr Co^{+++} entstanden war, als beim vorhergehenden mit schwächerem Co^{++} Gehalt. Bei Versuch 14, wo die Co^{++} Konzentration am grössten war, erfolgte wieder eine erhebliche Abnahme in der Co^{+++} Bildung. Dies kann nur erklärt werden durch die Annahme, dass Kobaltosulfat die sekundäre Wasserzersetzung des Kobaltisulfats beschleunigt. Es sollen diese Erscheinungen im zweiten Teil näher untersucht und besprochen werden.

C. Einfluss der Temperatur.

Dass die Temperatur in hohem Grade den Rückgang der Oxydation fördert, ging schon aus den theoretischen Erörterungen hervor. Die folgenden 3 Versuche genügten, dies zu erläutern. Der erste diente dazu, zu zeigen, wie sehr die Umwandlungsgrenze von Kobalto- in Kobaltisalz von der Temperatur abhängig ist.

Die Versuchsanordnung war wie bei Elektrolyse 10, d. h. es wurde eine Lösung in Eis stehend elektrolysiert, die in Bezug auf Säure und Kobalt normal war. Nachdem

die Stromausbeute auf 0 gesunken war, wurde zum Eis im Kühlgefäss Kochsalz gefügt, und so eine Kältemischung erzeugt. Sofort fing die Stromausbeute wieder an zu steigen und zwar bis auf 25%, die Oxydation war also bei der erniedrigten Temperatur eine vollständigere.

Bei den anderen Versuchen wurden gleichbeschaffene Lösungen mit 2 Amp. bis zur Stromausbeute 0 elektrolysiert. Bei Versuch 15 stand das Elektrolysiergefäss in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz bestehend, wodurch die Temperatur des Anodenraumes auf – 7 Grad gehalten wurde; beim zweiten Versuch wurde der Apparat in einen Thermostaten gestellt, das Thermometer der Anodenzelle zeigte hier + 30 Grad. Es traten folgende Verhältnisse ein:

Tabelle IX.

Vers. No.	Sre. n. Elktl.	Vor Elktl. Gr. At. Co	Temp.	Amp.	Dauer	Sre. n. Elktl	$Co^{+++} : Co^{++}$	Nach Elktl. Gr. At. Co^{+++}	Nach Elktl. 0,0445 / 0,0428
15.	3 n	0,05	– 7°	2	2 1/2 St.	3,15 n	7,22 : 1	0,0391	0,0445
16.	„	„	+ 30°	„	3/4	3,70	0,24 : 1	0,0080	0,0428

Von allen angeführten Versuchen wurde bei Elektolyse 15 verhältnismässig am meisten Co^{+++} gebildet, infolgedessen wurde auch hier für das Verhältnis $Co^{+++} : Co^{++}$ der höchste Wert gefunden. Es geht daraus hervor, dass der Einfluss der Temperatur denjenigen der Säurekonzentration noch überwiegt. Bei Vers. 16 war, wie man sieht, die schliesslich entstandene Menge Kobaltisulfat eine sehr geringe.

Interessant waren bei diesen Versuchen die Ergebnisse der Gasmessungen. Die ersten Gasmessungen wurden jeweils 1/2 Minute nach Stromschluss ausgeführt, denn der, hierbei durch die elektrische Endosmose verursachte Fehler wurde ja durch die Niveauerhöhung der Kathodenflüssigkeit nahezu beseitigt. Bei Elektrolyse 15 ergab nun die erste Gasmessung die maximale Stromausbeute von bloss

28 %, während sie bei analogen Versuchen bei + 8 Grad bedeutend höher, nämlich ca. 45 % gewesen war. Bei Elektrolyse 16 war die maximale scheinbare Stromausbeute am Anfang des Versuchs 35 %, also noch höher als bei — 7 Grad, und es ist wahrscheinlich, dass in Wirklichkeit die Stromausbeute noch mehr beträgt. Dies würde bedeuten, dass die anodische $\overset{+++}{Co}$-Bildung mit gesteigerter Temperatur gegenüber der $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen Entladung begünstigt wird. Im vorliegenden Falle ist es freilich kaum möglich, dies experimentell genauer festzustellen, da zum Auffangen der Gase stets einige Minuten erforderlich sind, und bei 30 Grad die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kobaltisulfats schon so gross ist, dass hierdurch in dieser Zeit schon bedeutende Mengen von Sauerstoff sekundär entwickelt werden, wodurch scheinbar eine geringere Stromausbeute gefunden wird.

Jedenfalls aber ist durch die angegebenen Versuche festgestellt, dass, wenn auch durch Temperaturerhöhung eine Begünstigung der anodischen $\overset{+++}{Co}$-Bildung erfolgt, die gleichzeitig hierdurch veranlasste Steigerung der Zersetzlichkeit des Kobaltisulfats dermassen überwiegend ist, dass möglichste Erniedrigung der Temperatur erforderlich wird.

D. Einfluss der Stromdichte.

Von vornherein lässt sich über den Einfluss der Stromdichte auf die Oxydation des Kobaltosulfats folgendes voraussagen: Geht man von einer bestimmten Elektrode aus, so wird mit zunehmender Stromdichte, also auch zunehmender Stromstärke die Bildungsgeschwindigkeit des $\overset{+++}{Co}$ gesteigert, wenn die Stromdichte die beiden anodischen Vorgänge der $\overset{+++}{Co}$-Bildung und der $\overline{\overline{SO_4}}$-Entladung in ihrem gegenseitigen Umfange unverändert liesse. Im theoretischen Teile wurde es aber schon wahrscheinlich gemacht, dass mit sinkender Stromdichte die $\overset{+++}{Co}$-Entstehung begünstigt

werde. Demnach würde mit steigender Stromdichte die $\overline{SO_4}$-Entladung bevorzugt und so der Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von Co^{+++} entgegengewirkt werden.

Trifft daher die Vermutung, dass niedere Stromdichte die Co^{+++}-Bildung begünstigt zu, so wird der Einfluss der Stromdichte auf die elektrolytische Darstellung von Kobaltisulfat gering sein.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen durch gleiche Lösungen gleiche Strommengen, jedoch in verschiedenen Zeiten hindurchgeschickt wurden, d. h. diese Lösungen wurden mit verschiedener Stromstärke der Elektrolyse unterworfen. Die hindurchgeschickte Strommenge war in jedem Falle eine Ampèrestunde.

Tabelle X.

Vers. No.	Sre.v. Elkl.	Vor Elktl. Gr. At. Co	Temp.	Amp.	Dauer	Sre. n. Elktl.	$Co^{+++} : Co^{++}$	NachElktl. Gr. At. Co^{+++}	NachElktl. Gr. At. Ges. Co	Cu
17.	n	0,025	3	0,5	2 St.	0,99 n	1,48 : 1	0,0125	0,0210	1,21
18.	„	„	5	1	1	0,98	1,77 : 1	0,0139	0,0215	1,27
19.	„	„	8	2	1/2	0,99	1,18 : 1	0,0138	0,0250	1,25

Die letzte Kolonne der Tabelle enthält die Menge Kupfer in Grammen, die ein in den Stromkreis eingeschaltetes Kupfervoltameter während der Dauer der Elektrolysen ausgeschieden hatte. Wie ersichtlich, erfolgte von 0,5 Amp. in Vers. 17 auf 1 Amp. in Vers. 18 eine geringe Erhöhung der Co^{+++}-Bildung; von 1 Amp. auf 2 Amp. jedoch nicht mehr. Die schliessliche Stromausbeute ist wenig verändert in den drei Versuchen, und dies stützt die Annahme, dass die Co^{+++}-Bildung mit sinkender Stromdichte begünstigt werde. Freilich war bei diesen Versuchen die Temperatur des Anodenraumes nicht konstant. Die Steigerung von 3 auf 8 Grad zwischen dem 1. und 3. Versuch kann zwar die sekundäre Zersetzung des

Kobaltisulfats schon beschleunigen, doch wohl nicht so stark, dass hierdurch obige Schlüsse unsicher werden.

E. Einfluss des Anodenmaterials.

Alle bisherigen Versuche waren mit glatter Platinanode ausgeführt worden. Zwei Elektrolysen mit rauher, schwarz platinierter Anode sollten darlegen, welchen Einfluss die Oberfläche der Anode auf die Reaktion ausübt.

Bei beiden Versuchen wurde eine $\frac{n}{2}$ Co-Lösung in n Schwefelsäure während einer Stunde mit 1 Amp. der Elektrolyse unterworfen. Es ergab sich:

Tabelle XI.

Vers. No.	Sre. v. Elktl.	Gr. At. Co	Temp.	Amp.	Dauer	Sre. n. Elktl.	Co^{+++} : Co	NachElktl. Gr. At. Co^{+++}	NachElktl. Gr. At. Ges. Co
20.	n	0,025	5°	1	1 St.	1,97 n	0,68 : 1	0,0100	0,0248
21.	„	„	„	„	„	1,00	0,67 : 1	0,0100	0,0249

Die Resultate aus beiden Versuchen sind übereinstimmend und zeigen, dass auch an platinierter Anode Kobaltisulfat entsteht. Vergleicht man sie mit Vers. 18 in Tabelle X, wo mit glatter Anode und im übrigen gleich wie hier gearbeitet worden war, so ergibt sich, dass die dort entstandene Menge Co^{+++} um ca. 38 % höher war als hier.

Die Anwendung einer platinierten Anode bedeutet eine Vergrösserung der Oberfläche. Es sollte also an dieser wegen der Verminderung der Stromdichte eine vermehrte Co^{+++}-Bildung erwartet werden als an glatter Anode. Da das Gegenteil der Fall ist, so folgt wiederum, dass die sekundäre Zersetzungsreaktion gefördert wird. Dies erfolgt hier durch die katalytisch beschleunigende Wirkung des fein zerteilten Platins auf die genannte Zersetzung. Bei den späteren Versuchen hat sich diese Annahme vollkommen bestätigt und soll dort erörtert werden.

2. Darstellung von kristallisiertem Kobaltisulfat.

Aus der Gesammtheit aller bisherigen Versuche gehen die Bedingungen hervor, unter denen die Elektrolyse von Kobaltosulfat zu geschehen hat, um einen möglichst hohen Kobaltisalzgehalt in der Lösung zu erhalten. Handelt es sich darum, festes Salz darzustellen, so müssen die erwähnten Versuchsanordnungen etwas verändert werden. Die Untersuchungen über die Einflüsse von Säure und Temperatur geben uns Aufschluss über die Mängel, die der von Marshall zur Darstellung von festem Kobaltisulfat gewählten Versuchsanordnung anhaften.

Vor allem ist es überflüssig als Elektrolysiergefäss einen Platinapparat zu verwenden. Sowie die Anode aus einem unangreifbaren Metalle besteht, kann die Elektrolyse in einem gewöhnlichen Becherglas geschehen. Die Kühlung mit Wasser, wie sie Marshall durchführte, ist entschieden ungenügend, da bei der hierdureh erzielten Temperatur die Zersetzlichkeit des Kobaltisulfats schon eine bedeutende ist, und aus diesem Grunde sehr schlechte Ausbeuten an diesem Salze resultieren. Die Konzentration der Marshall'schen Schwefelsäure ist ebenfalls zu niedrig. Er löste das Kobaltisulfat in verdünnter Schwefelsäure 1 Vol. H_2SO_4 : 8 Vol. H_2O, welche ungefähr der Stärke einer vierfach normalen Säure entspräche. Es zeigte sich aber hier, dass die Ausscheidung von Kobaltisalz selbst bei Kühlung mit Eis erst erfolgt, wenn die Säure wenigstens 6 n ist. Dies machte die lange Dauer von Marshalls Elektrolysen erforderlich, da sich erst die Anodenlage genügend mit Säure anreichern musste, bevor eine Kristallisation erfolgen konnte.

Die besten Ausbeuten ergaben Elektrolysen von mit Kobaltosulfat gesättigter 8 n Schwefelsäure. Stärkere Säuren zu verwenden ist unzweckmässig, da bei der genannten Konzentration die Haltbarkeit des Kobaltisulfats schon genügend gross ist, und weil bei noch mehr Säure zu wenig Kobaltosulfat gelöst werden kann.

Um nicht eine zu lange Dauer der Elektrolysen zu erhalten, wurde mit 2 Amp. gearbeitet. Die Kühlung erfolgte durch Eis; die Temperatur des Anodenraumes war dabei ungefähr 8°. Die Anode bestand aus einem glatten Platinblechzylinder. In bezug auf Kobaltosulfat wurde die Lösung so konzentriert als möglich gehalten.

Als Versuchsanordnung wurde mit Vorteil die bisher benutzte verwendet, damit der Vorgang durch Gasmessungen verfolgt und das Ende der Elektrolyse ermittelt werden konnte. Um grössere Mengen an Sulfat zu erhalten, wurden dem Apparat etwas grössere Dimensionen erteilt, als es für die vorhergehenden Versuche geschehen war. Das als Kathode dienende Becherglas fasste 4—500 ccm, die Tonzelle war 8,2 cm hoch und hatte 5,5 cm Durchmesser. Die Anodenoberfläche betrug 24 qcm. Die Lösung bestand aus

24 gr $CoSO_4 + aq$ in
75 ccm 8 n H_2SO_4

Das Salz wurde in der Wärme gelöst und die noch 20—30° warme Lösung sofort der Elektrolyse unterworfen. Hierdurch wurde vermieden, dass beim Abkühlen aus der, mit Kobaltsulfat etwas übersättigten Lösung dieses Salz auskristallisierte. Denn bis die niederste Temperatur erreicht war, war bereits ein erheblicher Teil des Kobalts oxydiert und es erfolgte keine Ausscheidung von Kobaltosulfat mehr.

Nach ca. 4 Stunden waren die Elektrolysen beendet. Der Inhalt der Tonzelle hatte sich in einen dicken grünen Kristallbrei verwandelt, der rasch auf einer Porzellannutsche mit aufgelegtem Filtrierpapier von der Mutterlauge durch Saugen befreit wurde. Hierauf wurde das Salz rasch in dünnen Schichten auf Tonscherben gestrichen, und diese in einen Schwefelsäureexsikator gelegt. Hierbei muss es von anhaftenden Teilchen des Filtrierpapiers sorgfältig befreit werden, da diese das feuchte Salz rasch reduzieren.

Nach zweitägigem Verbleiben im Exsikator war das Salz genügend trocken, um in einer mit Glasstopfen ver-

schlossenen Flasche längere Zeit ohne sichtbare Zersetzung aufgehoben zu werden. Die Ausbeuten an getrocknetem Kobaltisulfat betrugen so durchschnittlich 12 Gramm. Dies entspricht 38,3 % der, theoretisch aus 24 Gramm Kobaltosulfat entstehenden Menge und ca. 11 % der angewandten Strommenge.

Etwas mehr Kobaltisulfat wurde erhalten, wenn die Elektrolyse mit 1 Amp. über Nacht durchgeführt wurde. Es wurden dann 14—15 Gramm des Salzes erzielt, denn infolge der längeren Dauer wanderte hier mehr Säure in den Anodenraum ein, und es war auch die Temperatur in demselben etwas niederer.

Analysen des festen Kobaltisulfats.

Marshall gab in seiner Arbeit bereits Analysen des kristallisierten Kobaltisulfats an. Da alle folgenden Arbeiten mit dem festen Salz ausgeführt wurden, so war es notwendig, genaueres über seine Reinheit festzustellen. Die leichte Löslichkeit, sowie die grosse Zersetzlichkeit wässeriger Lösungen des Salzes machten ein Reinigen durch Umkristallisieren unmöglich. Die Verunreinigungen bestehen, der Darstellung gemäss aus Kobaltosulfat und Schwefelsäure, die dem Produkt aus der Mutterlauge her anhaften. Die Reinigung konnte daher nur im Auswaschen des Salzes auf der Nutsche bestehen. Durch Übergiessen mit geringen Mengen von reinem Wasser ging schier alles Salz in Lösung und das übrigbleibende verlor die Haltbarkeit. Es scheint, dass sich das Salz nur hält, wenn ihm geringe Mengen von Schwefelsäure anhaften. Daher konnte das Waschen bloss mit einer weniger konzentrierten, z. B. 3 n Säure geschehen. Diese wurde, um weniger Substanzverluste zu erleiden, vorher mit Kobaltisulfat gesättigt und gut abgekühlt.

Das Kobaltisulfat wurde folgenden Analysen unterworfen. Erstens wurden auf dem zu Anfang schon erwähnten gravimetrischen Wege Kobalt und Schwefelsäure bestimmt, und dann wurde durch Titration mit Permanganat der Co^{+++} Gehalt ermittelt.

1. Gravimetrische Bestimmungen.

Für rohes, nicht gewaschenes Salz wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden:	Berechnet: (nach Formel $Co_2(SO_4)_3 + 18$ aq)
Co	1. 14,85 %	16,15 %
	2. 14,95 %	
SO_4	1. 41,21 %	39,45 %
	2. 41,20 %	

Das gewaschene Produkt ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	1. 15,85 %	16,15 %
	2. 15,87 %	
SO_4	1. 40,16 %	39,45 %
	2. 40,09 %	

2. Titrimetrische Bestimmungen.

Die Bestimmungen des kristallisierten Kobaltisulfats mit Ferrosulfat und Permanganat mussten zur Vermeidung von Fehlern infolge von Sauerstoffentwicklung mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden. Die überschüssige Ferrosulfatlösung wurde mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung in Bezug auf diese Säure ungefähr 5 n wurde. Diese Lösung wurde in einem Becherglas durch Eiswasser gekühlt, und nun die abgewogenen Kristalle Sulfat in kleinen Portionen unter beständigem Umschwenken des Glases im Eiswasser direkt in der Ferrosulfatlösung aufgelöst.

Auf diese Weise konnte keine Sauerstoffentwicklung bemerkt werden, und die hierdurch eventuell veranlassten Fehler wurden auf ein Minimum reduziert. Es wurde gefunden bei gereinigtem Salz

1. 14,55 % Co^{+++}
2. 14,56 %

Rechnet man hieraus die, dem gefundenen Co^{+++} Gehalt entsprechende Menge Kobaltisulfat aus, so findet man stets bloss ungefähr 90 %. Es scheint also, dass das so gewonnene Produkt immer ziemliche Quantitäten an Ko-

baltosulfat enthält, da die Analysenfehler nicht so grosse Differenzen verursachen können. Dieses kann dem feinkristallinischen Salze teils aus der Mutterlauge her noch anhaften, teils kann es auch schon durch Zersetzung während des Trocknens entstanden sein.

Zur Kontrolle dieser Bestimmungen wurden direkte Sauerstoffbestimmungen auf gasvolumetrischem Wege ausgeführt, die jedoch kein besseres Resultat als die Titration lieferten. Es wurde bei diesen Analysen der aktive Sauerstoff ermittelt, indem die Lösung einer gewogenen Menge von Sulfat durch Erhitzen vollständig zersetzt, und der entwickelte Sauerstoff aufgefangen und gemessen wurde. Merkwürdigerweise ergaben diese Bestimmungen, von denen die genauesten Resultate zu erwarten waren, stets etwas niedrigere Werte als die durch Titration gefundenen, sei es, dass durch die Erhitzung nicht aller Sauerstoff ausgetrieben werden kann, sei es, dass dieser teilweise durch die Sperrflüssigkeit absorbiert wurde. Ich fand:

1. 13,53% Co^{+++}
2. 14,01%

3. Alaune des Kobaltisulfats.

Nachdem auf die eben beschriebene Weise die Darstellung vom kristallisierten Kobaltisulfat mit Leichtigkeit erfolgen konnte, war es naheliegend, zur Abscheidung der Alaune sich des festen Salzes zu bedienen. Die Wiederholung der Marshall'schen Verfahren lieferte stets unreine Produkte. Wie in der Einleitung erwähnt, fügte Marshall zur oxydierten Lösung von Kobaltosulfat die ungefähr berechnete Menge Alkalisulfat, und setzte die Elektrolyse fort. Ich erhielt auf diese Weise stets erhebliche Mengen von Persulfat mit den Alaunen, und ausserdem kristalisierten vielfach Kobaltosalze mit aus. Bei der Verwendung von festem Kobaltisulfat lässt sich die erforderliche Menge Alkalisulfat genau berechnen, und man erhält in guter Ausbeute den reinen Alaun. Die Lösungen müssen stets genügend Schwefelsäure enthalten und gut gekühlt werden.

Das abgewogene Kobaltisalz wurde in möglichst wenig 5 n-Säure unter Eiskühlung gelöst, und dazu die berechnete Menge Alkalisulfat in konzentrierter wässriger Lösung hinzugefügt, umgeschüttelt und etwa eine Stunde auf dem Eise stehen gelassen. Je nach seiner Löslichkeit war eine grössere oder kleinere Menge des Alauns in schönen Kristallen ausgeschieden und wurde nach Absaugen der Mutterlauge zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Der Kalium- und Ammoniumalaun wurden von Marshall schon eingehend beschrieben, weshalb sie hier übergangen werden können. Für den Rubidium- und Caesiumalaun fand ich in der, mir zugänglichen Literatur keine näheren Angaben, weshalb ich nicht unterlassen hatte, ihre vermutliche Zusammensetzung durch einige Analysen zu identifizieren.

Kobaltirubidium- und Kobalticaesiumalaun.

Der *Kobaltirubidiumalaun* bildet ansehnliche dunkelblaugrüne Kristalle. Er wurde erhalten, indem zur Lösung von 5 gr Kobaltisulfat 1,9 gr Rubidiumsulfat gegeben wurde. Es kristallisierten 4,5 gr des Alauns. Seine Zusammensetzung als

$$Co_2 (SO_4)_3, Rb_2 SO_4 + 24 H_2 O$$

wurde durch Kobalt- und Schwefelsäurebestimmungen bestätigt. Es wurde gefunden:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	1. 9,96 %	10,67 %
	2. 9,88 %	
SO_4	1. 34,83 %	34,76 %
	2. 34,99 %	

Kobalticaesiumalaun wurde als helles grünblaues Kristallmehl erhalten, das bedeutend schwerer löslich ist, als der Rubidiumalaun. Es wurden aus 5 gr Kobaltisulfat und 2,47 gr Caesiumsulfat 7,5 gr des Alauns gewonnen. Seine Formel ist analog derjenigen des Rubidiumalauns:

$$Co_2 (SO_4)_3, Cs_2 SO_4 + 24 H_2 O$$

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	1. 9,64%	9,82%
	2. 9,59%	
SO_4	1. 32,30%	32,00%
	2. 32,30%	

Beide Alaune bilden blaugrüne oktaedrische Kristalle. Ihre Beständigkeit ist bedeutend grösser als diejenige des Kalium- und Ammoniumalauns, ihre sonstigen Eigenschaften jedoch haben sie mit diesen gemein.

Im Anschlusse an diese Salze und im Hinblick auf die beabsichtigten Potentialmessungen von Co^{+++} Lösungen wurde auch das zuerst von Kehrmann und Pickersgill elektrolytisch gewonnene

4. Kaliumkobaltioxalat

dargestellt. Dieses Salz ist von hohem Interesse wegen seiner grossen Beständigkeit in festem sowohl als im gelösten Zustande. Es wurde nach den Angaben von Marshall gewonnen durch Elektrolyse von Kobaltokaliumoxalatlösung. Dieses wurde bereitet durch Fällen einer heissen Lösung von Kobaltosulfat mit Kaliumoxalat, Auswaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und Lösen in Kaliumoxalatlösung. Die violette Lösung wurde in dem früher erwähnten Apparat der Elektrolyse unterworfen, wobei als Kathodenlösung wässrige Oxalsäure und als Kathode ein Platinblechzylinder diente.

Der Gang der Elektrolyse wurde gasanalytisch verfolgt, wobei sich herausstellte, dass auch diese Oxydation bei weitem nicht mit quantitativer Stromausbeute verläuft, und neben Sauerstoff grosse Mengen von Kohlensäure durch Oxydation der Oxalsäure erzeugt werden. Dies zeigt Tabelle XII.

Tabelle XII.

Analyse nach	Voltameter-O	Zell-O	Co_2
15 Min.	31,1 ccm	2 ccm	35,8 ccm
30	31,06	2,2	51,6
45	31,1	3,1	69,5
75	30,8	4,8	79,5
90	30,66	9,3	51,5
105	30,53	17,6	27,3
120	30,05	19,2	24,3

Nach 3-stündiger Dauer wurde die Elektrolyse unterbrochen. In der Anodenzelle hatte sich ein, hauptsächlich aus Kobaltosalzen bestehendes Kristallgemisch ausgeschieden, das nicht weiter verarbeitet wurde. Der Hauptmenge nach war es Kobaltooxalat. Denn da das Kaliumoxalat hiermit gesättigt war, so musste infolge der starken Oxydation der Oxalsäure zu CO_2 und des Auswanderns der K^+-ionen die Lösung allmählich an Kobaltosalz übersättigt werden, bis dieses dann auskristallisierte. Die abfiltrierte tiefgrüne Mutterlauge lieferte nach Konzentration im Vakuumexsikator bis 1 cm lange schön ausgebildete Kristalle des grünen Kaliumkobaltioxalats, die durch Umkristallisieren aus Wasser ganz rein erhalten wurden. Es war überflüssig das Kobaltioxalat mit Alkohol fraktioniert auszufällen und dann umzukristallisieren, wie dies Marshall noch für notwendig hielt. Es schieden sich bei der ersten Kristallisation am Rande der Kristallisierschale kleine Mengen von fremden Salzen aus, die leicht mechanisch von den grossen Kristallen des Oxalats getrennt werden konnten. Eine Kobaltbestimmung ergab 11,88% Co, während ihm nach der Formel:

$$3\,K_2C_2O_4 + Co_2(C_2O_4)_3 + 6\,H_2O$$

11,94% Co zukommen. Auf die Eigenschaften dieses Salzes soll beim Abschnitt über Potentialmessungen zurückgekommen werden.

Zweiter Teil.

Über die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats.

Das Kobaltisulfat löst sich in reinem Wasser zu einer grünen Lösung, wobei jedoch sofort Sauerstoffentwicklung und Umwandlung zu Kobaltosulfat eintritt. Da diese Reaktion von grosser Wichtigkeit auch für die Darstellung des Kobaltisulfats ist, so war es von Interesse Genaueres über ihren Verlauf unter verschiedenen Bedingungen festzustellen.

1. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung des Kobaltisulfats in wässrigen Lösungen.

Auf die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats, sind, wie theoretisch dargetan wurde, von Einfluss, die Menge der anwesenden Säure und die Temperatur. Ferners wurde aus den elektrolytischen Versuchen geschlossen, dass auch die Konzentration des Kobaltosulfats, sowie die Gegenwart von feinzerteiltem Platin mitbestimmend sind für die Geschwindigkeit der Zersetzung. Die folgenden Versuche sollten diese Einflüsse auf die Zersetzung der Grösse nach darlegen.

Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die gewogene Menge Kobaltisulfat bei konstanter Temperatur zu einem bestimmten Volumen gelöst, und der Fortgang der Zersetzung durch Titrationen mit Ferrosulfat und Permanganat verfolgt wurde. Als Gefäss diente ein kleiner langhalsiger Stehkolben, der in das, die Temperatur bestimmende Bad eingetaucht wurde. Bei den Versuchen bei 0° wurde der Hempel'sche Kühlkasten, in den

übrigen Fällen andere, geräumige Gefässe verwendet. Die Flüssigkeit wurde stets auf die gewünschte Temperatur gebracht, und hierauf das Sulfat unter Umrühren gelöst. Sowie vollständige Lösung erfolgt war, wurde die erste Titration ausgeführt, und dieser Moment als Anfangszeit für die folgenden Beobachtungen, und der jetzt gefundene Kobaltigehalt der Lösung als deren Anfangskonzentration genommen.

Zur Beobachtung des Fortganges der Zersetzung genügten die Vergleiche der, bei jeder Messung verbrauchten Anzahl ccm Permanganat, ohne dass es erforderlich war, den jeweiligen Gehalt an Co^{+++} auszurechnen. Die Messungen wurden so lange fortgesetzt, bis mindestens die Hälfte des anfänglich in Lösung befindlichen Kobaltisulfats sich zersetzt hatte.

Beispiel: Die bei jeder Titration zugesetzte Menge Ferrosulfat erforderte 13,35 ccm Permanganat. Diese Zahl soll in Zukunft mit p genannt werden. Wurden nun bei der Anfangstitration nach Zusatz eines bestimmten Volums Kobaltilösung noch 8,52 ccm Permanganat gebraucht, so entsprachen 13,35 – 8,52 = 4,83 ccm Permanganat dem Anfangsgehalt an Co^{+++} der Lösung. Diese Zahl soll mit a bezeichnet werden. Nach einer bestimmten Zeit wurden 10,65 ccm Permanganat benötigt. Die in dieser Zeit zersetzte Menge entspricht somit 10,65 – 8,52 = 2,13 ccm Permanganat. Dieser Wert sei x genannt. Die Hälfte des anfänglichen Kobaltisalzes war demnach zersetzt sobald $x = \frac{a}{2}$ ccm Permanganat, im vorliegenden Falle also 2,415 ccm geworden war.[1]) Es sei zunächst ein Versuch über die

A. Zersetzung in reinem Wasser

angeführt.

Versuch 22.

5 gr Kobaltisulfat in 150 ccm Wasser
Temp. 0° p: 13,35 a: 4,83

[1]) Das jeweils titrierte Vol. wurde je nach dem Co^{+++}-Gehalt grösser oder kleiner gewählt.

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.	Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	8,52 ccm	2,13	1 1/4 St.	12,55 ccm	0,15
1/4 St.	10,65	0,95	2 1/4	12,85	0,05
1/2	11,60	0,45	5 1/2	13,10	0,02
3/4	12,05	0,35	8 1/4	13,15	0,00
1	12,40				

Hieraus geht die grosse Geschwindigkeit, mit der sich Kobaltisulfat in Wasser zersetzt hervor. Andererseits sieht man, wie ausserordentlich stark sich die Zersetzungsgeschwindigkeit vermindert. Dies ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass ja durch die Zersetzung freie Schwefelsäure gebildet wird. Die Hälfte der vorhandenen Menge Kobaltisulfat war hier schon nach ca. 42 Minuten umgewandelt. Von dort ab verlangsamte sich die Zersetzung um so mehr, als durch den Vorgang immer mehr freie Säure entstand. Die letzten Spuren von Kobaltisalz waren erst nach 1—2 Tagen verschwunden. Folgende, den

B. Einfluss der Säure

behandelnde Versuche zeigen, wie sehr diese die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Die Messungen geschahen mit 0,3 n, n und 5n Schwefelsäure bei 0°.

Versuch 23.

5 gr Kobaltisulfat in 100 ccm 0,3n-Schwefelsäure
Temp. 0° p: 13,48 a: 5,63

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.	Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	7,85 ccm		1 1/4 St.	10,0 ccm	0,30
1/4 St.	8,28	0,43	1 1/2	10,25	0,25
1/2	8,85	0,57	1 3/4	10,55	0,30
3/4	9,25	0,40	2	10,75	0,20
1	9,70	0,45	2 1/4	11	0,20

Versuch 24.

15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm n-Schwefelsäure
Temp. 0° p: 11,87 a: 6,67

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.	Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	5,2 ccm		1 3/4 St.	7,64 ccm	0,29
1/4 St.	5,55	0,35	2	7,88	0,24
1/2	6,0	0,45	2 1/4	8,15	0,27
3/4	6,35	0,35	2 1/2	8,50	0,35
1	6,75	0,40	2 3/4	8,60	0,10
1 1/4	7,03	0,28	28	10,75	0,15
1 1/2	7,35	0,32	48	10,78	0,001
			56	10,78	0,000

Versuch 25.

15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm 5n-Schwefelsäure
Temp. 0° p: 13,35 a: 4,15

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.	Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	9,2 ccm		5 1/2 St.	9,53 ccm	0,03
1/2 St.	9,26	0,06	8 1/4	9,70	0,03
1	9,28	0,02	24	10	0,009
1 1/2	9,30	0,02	26	10,20	0,05
2	9,35	0,05	31	10,27	0,007
2 1/2	9,35	0,00			

Bei Vers. 23 in 0,3n-Säure hatte sich die Hälfte des Kobaltisulfats nach ungefähr 113 Minuten zersetzt; es war also schon in dieser schwachen Säure die Zersetzungsgeschwindigkeit auf ca. 1/3 derjenigen in Wasser gesunken. Vers. 24 erforderte 155 Minuten zur halben Umwandlung. Die völlige Zersetzung dauerte in dieser Säurekonzentration schon sehr lange. Eine Probe der Lösung, die bei 6° aufbewahrt wurde, enthielt nach 5 Tagen noch gut nachweisbare Mengen von Kobaltisalz.

In der 5n-Säure des Vers. 25 war, wie ersichtlich, nach 31 Stunden die halbe Menge Kobaltisalz noch lange nicht umgesetzt; es dürfte dies nach ungefähr 40 Stunden der Fall gewesen sein.

Es zeigen diese drei Versuche, in welchem Masse die Konzentration der Schwefelsäure die Geschwindigkeit der Zersetzung des Kobaltisulfats beeinträchtigt.

Die Betrachtung der Differenzen der, nach gleichen Zeiten verbrauchten ccm Permanganat weist bei allen drei

Versuchen auf eine mehr oder weniger unregelmässige Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit hin. Sicherlich sind diese Resultate mit Versuchsfehlern behaftet, namentlich in dem Gebiete, wo die Differenzen bloss noch einige Hundertstel ccm Permanganat ausmachten, da diese an der Bürettenteilung bloss sehr annähernd geschätzt werden konnten. Ganz sicher festzustellen war aber eine Unregelmässigkeit, welche bei allen Versuchen mit einer mittleren Zersetzungsgeschwindigkeit am Anfange derselben hervortrat. Es zeigte sich nämlich, dass der Abfall der Zersetzungsgeschwindigkeit zunächst verzögert wurde, z. B. in Vers. 23 und 24, wo die Differenzen der beiden ersten Titrationen geringer waren, als die Differenzen zwischen den 2. und 3. Titrationen. Bei Vers. 25 trat dies nicht ein, vielleicht wegen seines sehr langsamen Reaktionsverlaufs.

Eine sichtbare Sauerstoffentwicklung trat bei den Vers. 23 und 24 erst nach der ersten Viertelstunde ein. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die beobachtete Verzögerung in einem Zusammenhang mit der Gasentwicklung steht, und soll später davon die Rede sein.

C. Einfluss des Kobaltosulfats.

Die Ergebnisse der Elektrolysen von Kobaltosulfatlösungen verschiedener Konzentration hatten zu der Annahme geführt, dass dieses Salz die Zersetzung des Kobaltisulfats beschleunige. Den Nachweis für die Richtigkeit dieser Behauptung erbrachten die Versuche, bei denen der Zersetzungslösung von Anfang an eine gewisse Menge von Kobaltosulfat zugegeben wurde.

Versuch 26.

15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm n H_2SO_4 enth. 20 g $CoSO_4$
Temp. 0° p: 11,87 a: 6,55

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.	Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	5,32 ccm		1 1/2 St.	8,75 ccm	0,15
1/4 St.	6,50	1,18	1 3/4	9	0,25
1/2	7,30	0,80	2	9,2	0,20
3/4	7,9	0,60	2 1/4	9,32	0,12
1	8,25	0,35	2 1/2	9,5	0,18
1 1/4	8,60	0,35	2 3/4	9,62	0,12

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie Vers. 24, mit dem Unterschied, dass die Schwefelsäure Kobaltosulfat enthielt. Es war bei dieser Anordnung die Hälfte des Kobaltisulfalts bereits nach 75 Minuten zersetzt, während dies bei Abwesenheit des Kobaltosulfats erst nach 155 Minuten der Fall gewesen war. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war also durch das Kobaltosulfat ungefähr verdoppelt worden.

Diese Tatsache war sehr auffallend, und es wurde zur Kontrolle der Versuch wiederholt, wobei gleichzeitig festgestellt werden sollte, ob die Menge des zugesetzten Kobaltosulfats auf die Beschleunigung einen Einfluss ausübt. Es enthielt die Lösung beim Vers. 27 statt 20 gr 32 gr Kobaltosulfat. Parallel mit diesem wurde Vers. 28 ohne Zusatz von Kobaltosulfat ausgeführt. Die Resultate beider sind zum Vergleiche nebeneinander angeführt.

Versuch 27.
15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm n H_2SO_4 enthaltend 32 gr $CoSO_4 + aq$
Temp. 0° p: 13,85
a: 4,77

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	9,08 ccm	
1/4 St.	10,12	1,04
1/2	10,82	0,70
3/4	11,18	0,36
1	11,50	0,32
1 1/4	11,70	0,20
1 1/2	11,90	0,20
1 3/4	12,00	0,10
2	12,10	0,10
2 1/4	12,15	0,05
2 1/2	12,25	0,10
2 3/4	12,30	0,05
3	12,36	0,06
6	12,70	0,03
Hälfte zers. nach 1 St.		

Versuch 28.
15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm n H_2SO_4
Temp. 0° p: 13,85
a: 5,68

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	8,17 ccm	
1/4 St.	8,60	0,43
1/2	9,17	0,57
3/4	9,42	0,25
1	9,80	0,38
1 1/4	10,02	0,22
1 1/2	10,30	0,28
1 3/4	10,50	0,20
2	10,70	0,20
2 1/4	10,95	0 25
2 1,2	11,12	0,17
2 3/4	11,30	0,18
3	11,40	0,10
6	12,20	0,06
Hälfte zers. nach 2 St. 20 Min.		

Wie man sieht, trat hier ungefähr dieselbe Beschleunigung durch das Kobaltosulfat ein, wie beim Vers. 26, obschon die zugefügte Menge dieses Salzes um mehr als die Hälfte höher war als dort. Es scheint also die Quantität des vorhandenen Kobaltosalzes keine grosse Rolle zu spielen.

Der Vergleich der Kolonne „Diff. pro $\frac{1}{4}$ St." in Vers. 26 mit derjenigen des Vers. 24, sowie der Diff. in Vers. 27 mit denen in Vers. 28 zeigt übereinstimmend, dass die Beschleunigung der Zersetzung durch das Kobaltosulfat nur, oder doch hauptsächlich am Anfange der Reaktion stattfindet. Ferner ist ersichtlich, dass die, bei beiden Versuchen ohne Kobaltosulfat beobachteten anfänglichen Verzögerungen der Zersetzung bei den Lösungen, wo dieses Salz zugesetzt worden war, verschwunden waren. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war hier derart gesteigert worden, dass bereits während der ersten $\frac{1}{4}$ Stunde die Sauerstoffentwicklung sichtbar wurde.

Der Grund dieser Beschleunigung wurde zunächst darin gesucht, dass das zugesetzte Kobaltosulfat irgendwelche Verunreinigung, vor allem einen kleinen Eisengehalt besitze, welche auf das Kobaltisulfat in diesem Sinne hätten wirken können. Die dahin gehenden Untersuchungen schlossen jedoch diese Möglichkeit aus. Eine andere Ursache wurde darin vermutet, dass möglicherweise durch die beträchtliche Menge Kobaltosulfat die Dissociation der Schwefelsäure zurückgedrängt würde, wodurch eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration stattfände. Diese hätte dann zur Folge die raschere Zersetzung des Kobaltisulfats.

Träfe diese Annahme zu, so müssten irgendwelche andere neutrale Sulfate dieselbe Wirkung hervorrufen. Dies zu untersuchen diente ein wie Nr. 26 durchgeführter Versuch, bei dem jedoch statt Kobaltosulfat die, diesem äquivalente Menge von Magnesiumsulfat zugesetzt wurde. Es wurde dieses Salz gewählt trotz der noch höheren Dissociation von Kalium- und Natriumsulfat, da diese letzteren

mit Kobaltisulfat durch Bildung von Alaunen hätten Störungen veranlassen können. Ausserdem empfahl die leichte Löslichkeit des Magnesiumsulfats die Verwendung dieses Salzes.

Hierdurch wurde aber kaum eine erhebliche Beschleunigung verursacht, obschon diese, falls sie auf Dissociationsänderungen zurückzuführen wäre, bei dem Magnesiumsulfat mindestens so gross hätte sein müssen, wie die, durch das Kobaltosulfat veranlasste.

Es scheint vielmehr die Wirkungsweise des Kobaltosulfats eine ähnliche zu sein wie diejenige, welche bekanntlich ein Manganosalz bei der Reduktion des Permanganats z. B. mit Oxalsäure ausübt. Dieses beschleunigt ja, wie man weiss, den Vorgang auch erheblich und ein Analoges scheint hier der Fall zu sein, indem bereits vorhandenes Kobaltosalz die raschere Reduktion des Kobaltisalzes begünstigt. Ebenso wie bei der Permanganatreduktion die Beschleunigung der Reaktion durch Manganosalz wesentlich im Anfange stattfindet, während später durch das bei dem Vorgange entstandene Manganosalz auch ohne besonderen Zusatz desselben die Reaktion sehr schnell verläuft, so wirkt auch hier ein Zusatz von Kobaltosulfat lediglich auf die ersten Stadien förderlich. Dem Umstande, dass es auf die Menge des Kobaltosalzes für seine beschleunigende Betätigung nicht sehr ankommt entspricht es, dass im späteren Verlauf der Versuche die Wirksamkeit des Kobaltosulfatzusatzes nicht mehr hervortritt; es leitet also gewissermassen den Prozess nur ein.

Die Wirkung des Kobaltosulfats auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Säuregehalt ab. Zwei analoge Versuche mit 5 n-Säure bei 8°, der eine mit 20 gr $CoSO_4$ Gehalt, der andere ohne Zusatz von Kobaltosulfat ausgeführt, ergaben keine Beschleunigung mehr durch den Kobaltzusatz. Wahrscheinlich nimmt hier die verzögernde Wirkung der Säure so sehr überhand, dass der Einfluss des Kobaltosulfats nicht mehr zur Geltung gelangen kann.

D. Einfluss der Temperatur.

Bei den Elektrolysen wurde schon hervorgehoben, dass Temperatursteigerung die Zersetzung des Kobaltisulfats sehr stark begünstigt. Zwei Versuche genügen hier, dies zu erläutern. Wegen der Schwierigkeit des exakten Konstanthaltens von Temperaturen unter 0° wurden diese Versuche bei Temperaturen oberhalb 0° ausgeführt.

Versuch 29.

15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm 5 n-Schwefelsäure.
Temp. 8,5°

Das Gefäss wurde hierbei in einen grösseren Bottich getaucht, durch den in starkem Strome Leitungswasser zirkulierte. Die Hälfte war hier bereits nach $8\frac{1}{4}$ St. zersetzt, während dies beim analogen Versuch 25 bei 0° nach 40 St. der Fall gewesen war. Noch erheblicher war die Beschleunigung bei

Versuch 30.

15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm 5 n-Schwefelsäure.
Temp. 25,5°

Die Temperatur wurde durch Einstellen des Kolbens in einen Thermostaten konstant gehalten. Es war hier die halbe Zersetzung nach weniger als $\frac{1}{4}$ St. beendet.

E. Einfluss von platiniertem Platin.

Die verminderte Bildung von Kobaltisulfat bei der Elektrolyse von Kobaltosulfat an einer platinierten Anode einer glatten gegenüber hatte zur Annahme geführt, dass das Platinschwarz die Zersetzung dieses Salzes fördere. Dies bestätigte sich hier vollkommen; wenn in die Zersetzungslösung ein Stück platiniertes Platin gebracht wurde, so erfolgte die Umwandlung viel rascher als ohne dieses. Das zylindrische Platinblech wurde stets frisch platiniert, mit Wasser gut ausgespült und in Säure gleicher Konzentration, wie sie die Versuchslösung enthielt, einige Zeit stehen gelassen.

Versuch 31.

15 gr Kobaltisulfat in 100 ccm n-Schwefelsäure bei Gegenwart von platiniertem Platin.

Temp. 0° p : 12,0 a : 5,9

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.	Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.
Anf.	6,10 ccm		1 St.	8,67 ccm	0,42
1/4 St.	7,05	0,95	1 1/4	9,06	0,39
1/2	7,75	0,70	1 1/2	9,45	0,39
3/4	8,25	0,50			

Man sieht hieraus, wie die Zersetzung bei Gegenwart des Platinschwarz gewachsen ist; ihre Geschwindigkeit ist gegenüber dem analogen Versuch 24 ohne Platin ungefähr verdoppelt worden. Dort hatte sich die Hälfte nach 155 min., hier bereits nach 75 min. zersetzt.

Sehr bemerkenswert ist hier der regelmässige Abfall der Differenzen zwischen den jeweils verbrauchten ccm Permanganat im Vergleich zu den Differenzen, wie sie bei allen Versuchen ohne Platinschwarz hervortraten, sowie vor allem auch das Fehlen der, bei den Versuchen ohne Kobaltosulfatzusatz konstatierten anfänglichen Verzögerung der Zersetzung.

Die Art, in der sich das feinzerteilte Platin an der Reaktion bestätigt, kann nur eine katalytische sein und erstreckt sich sehr wahrscheinlich bloss auf die Sauerstoffentwicklung. Dieselbe Wirkung des fein verteilten Platins auf, der vorliegenden analoge, und unter Gasentwicklung sich vollziehende Reaktionen ist in anderen Fällen bereits sicher nachgewiesen worden. So hat Döring[1]) die schon früher von Peters bemerkte Wirkung des fein verteilten Platins bei Vorgängen, bei denen ein gelöstes Ion, und zwar das Chromoion, Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, studiert, und die gleiche Wirkung hier auch bei anderen feinverteilten Körpern beobachtet. Es wird nämlich auch der Übergang einer salzsauren Chromchlorürlösung in eine Chromchloridlösung durch die Kata-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1902, 76.

lyse gewisser Körper von sehr grosser Oberflächenentwicklung erheblich beschleunigt. Ebenso hat Peters[1]) gezeigt, dass die Umwandlung einer Lösung von Kobaltocyankalium zu einer solchen von Kobalticyankalium, welche sich unter Wasserstoffentwicklung in der Hitze vollzieht, bereits bei Eiskälte stattfindet, wenn man in die Lösung des Kobaltocyankaliums Platin bringt, indem sofort die Gasentwicklung eingeleitet wird.

Es kann, nach Peters, eine solche Lösung z. B. von Chromosalz als inbezug auf Wasserstoff übersättigt betrachtet werden, und es wird durch das Platin sofort der Übersättigungszustand aufgehoben, indem die Wasserstoffentwicklung anfängt. Da dasselbe inbezug auf Sauerstoff bekanntlich auch z. B. bei einer Wasserstoffperoxydlösung stattfindet, so ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass in ähnlicher Weise beim Kobaltisulfat das Platin die 0-Entwicklung zunächst auslöst. Es scheint aber auch im weiteren Verlaufe der Reaktion die Gasentwicklung zu erleichtern, und auf diese Weise einen rascheren und gleichmässigeren Gang derselben zu veranlassen. Denn vergleicht man die „Differenzen" des Vers. 31 mit denen im Vers. 28, so sieht man, dass diese beim erstgenannten Versuche nicht bloss am Anfang, sondern auch noch später stets höhere Werte haben als jene.

2. Bestimmung des Reaktionsverlaufs bei der Zersetzung des Wassers durch Kobaltisulfat.

Die Bruttogleichung der Zersetzung des Kobaltisulfats durch Wasser:

$$Co_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,CoSO_4 + H_2SO_4 + O$$

lässt die Frage nach dem Mechanismus dieses Vorganges offen. Dass es sich hierbei darum handelt, dass eine positive Ladung des Co^{+++}-Ions mit einer negativen Ladung eines $\overline{OH}$-Ions sich ausgleicht, wurde schon in der Einleitung erwähnt. Fraglich aber kann es erscheinen, ob das

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie XXVI, 217.

weitere Schicksal der entladenen OH nun durch besondere Vorgänge bestimmt, oder ob der erstere Vorgang ohne weiteres zu freiem Sauerstoff führt. Es kommen hierbei die folgenden 3 Fälle in Betracht.

Der Verlauf kann sein:

$$1.\ Co^{+++} + \overline{OH} = Co^{++} + OH \quad \text{und}$$

$$1a)\ 2\,OH = H_2O + O \quad ,,$$

$$1b)\ 2\,O = O_2$$

oder

$$2.\ 2\,Co^{+++} + 2\,\overline{OH} = 2\,Co^{++} + H_2O + O \quad \text{und}$$

$$2a)\ 2\,O = O_2$$

oder

$$3.\ 4\,Co^{+++} + 4\,\overline{OH} = 4\,Co^{++} + 2\,H_2O + O_2$$

Durch die Analogie der Zersetzung des Kobaltisulfats mit derjenigen von Wasserstoffperoxyd wird zunächst ein Vorgang 3., wie man sieht, zudem ein solcher 8. Ordnung, unwahrscheinlich gemacht. Denn es wurde von Bredig und Müller von Berneck[1]) nachgewiesen, dass die Zersetzung des H_2O_2 analog Vorgang 2. verläuft und zu formulieren ist:

$$H_2O_2 = H_2O + O \quad \text{und}$$

$$2\,O = O_2$$

Der zweite Teilvorgang würde dann als mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verlaufend zu denken sein. Es darf hiernach wohl auch von der weiteren Betrachtung der Möglichkeit 3) abgesehen werden.

Nimmt man an, dass die Nebenreaktionen 1a, 1b und 2a mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verlaufen, so wird die Geschwindigkeit, mit der die Vorgänge 1. resp. 2. sich vollziehen nur noch bestimmt durch die Geschwindigkeiten, mit denen Gleichung 1. resp. 2. verlaufen. Erstere entspräche einem Vorgange 2ter, letztere einem solchen 4ter Ordnung. Sorgt man aber durch hinreichenden Säurezusatz dafür, dass bei beiden Vorgängen die Hydroxylionenkonzentration konstant bleibt, so wird Vorgang 1. zu

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie XXXI, 289.

einem solchen 1^{ter} und Vorgang 2. zu einem Vorgang 2^{ter} Ordnung. Es kann dann durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden, welche Reaktionsordnung im Falle des Kobaltisulfats zutrifft.

Abgesehen davon, dass die Rechnung für die Bestimmung einer Reaktion 4^{ter} Ordnung bekanntlich grosse Schwierigkeiten bietet, würde die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sehr erschwert werden dadurch, dass durch Entstehung von freier Schwefelsäure die Reaktion eine fortwährende Verzögerung erführe. Es war daher auch aus diesem Grunde zweckmässig bei so hohem Säuregehalt zu arbeiten, dass die, während der Reaktion frei werdende Schwefelsäure keine weitere Verzögerung ihrer Geschwindigkeit hervorrufen konnte.

Ferner hatten die früheren Versuche dargetan, dass auch das Kobaltosulfat, das ebenfalls bei der Zersetzung entsteht, den Reaktionsverlauf beeinflusst. Daher musste auch von diesem eine gewisse Menge von Anfang an vorhanden sein. Arbeitet man in dieser Weise, so ist es wesentlich nur noch die Konzentration von Co^{+++} welche Änderungen im Laufe des Vorganges erfährt.

Um die Sauerstoffentwicklung einzuleiten und einen regelmässigen Verlauf der Zersetzung zu sichern, wurde der Lösung ausserdem fein verteiltes Platin zugefügt. Dieses konnte hier nicht etwa in kolloïdaler Form zugesetzt werden wegen des hohen Elektrolytgehaltes der Lösung, sondern wurde in Gestalt von Platinmohr verwendet, das ein zylindrisches Platinblech überzog. Um die Lösung gleichmässig mit diesem in Berührung zu bringen, musste für gehörige Bewegung der Flüssigkeit gesorgt werden. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah demnach unter folgenden Bedingungen:

a) Anwesenheit von genügend Schwefelsäure
b) » » » Kobaltosulfat
c) » » » Platinschwarz
d) Verwendung eines Rührers.

Die Geschwindigkeitskonstanten berechneten sich für die noch in Betracht kommenden Reaktionsordnungen nach den Formeln:

$$\text{I. } k_1 = \frac{1}{t} \times \text{log. nat. } \frac{a}{a-x}$$

Oder wenn man statt des natürlichen den Briggi'schen Logarithmus verwendet:

$$\text{I'. } k'_1 = \frac{k_1}{0{,}4343} = \frac{1}{t} \times \text{log. } \frac{a}{a-x}$$

und

$$\text{II. } k_2 = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a\,(a-x)} \quad \text{wo}$$

k_1 = der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen 1. Ordnung,

k_2 = der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen 2. Ordnung,

a = der ursprünglich vorhandenen Menge (in ccm K Mn O_4),

x = der nach der Zeit t umgewandelten Menge ist.

An Stelle von k_1 wurde im folgenden stets der Wert von k'_1 berechnet. Die Bezeichnung der experimentell gefundenen Werte als a, t, x wurde schon pag. 45 beschrieben.

Versuchsanordnung.

Als Gefäss, in dem die Zersetzung sich vollzog, diente ein Becherglas von 200 ccm Inhalt, das mit einem dreifach durchbohrten Korken geschlossen war. Durch die eine Öffnung wurde ein Rührer eingeführt, der aus einem, unten umgebogenem Glasstab bestand, und der durch einen Elektromotor in Bewegung gesetzt wurde. Ausserdem war ein Thermometer angebracht und ein kurzes, offenes Glasrohr, durch welches die Pipette zur Entnahme von Proben geschoben werden konnte.

Das Platinschwarz wurde in Form eines zylindrischen frisch platinierten Platinblechs von 50 qcm einseitiger Oberfläche in das Glas gestellt. Vor jedem Versuche wurde es während einiger Stunden in Schwefelsäure von der Konzentration der betreffenden Lösung vorgebadet. Die erforderlichen Konzentrationen der Säure und des Kobalts wurden durch Vorversuche ermittelt. Ein solcher war:

Versuch 32.

6,6 gr Kobaltisulfat in 200 ccm n-Schwefelsäure
enthaltend 13,3 gr Kobaltosulfat

Temp. 0° p: 11,07 a: 3,72

Zeit	Permanganat	Diff. pro 1/4 St.	k'1	k2
Anf.	7,35 ccm		—	—
1/4 St.	7,60	0,25	0,00201	0,00119
1/2	7,85	0,25	0,00209	0,00139
3/4	8,04	0,19	0,00198	0,00135
1	8,20	0,16	0,00188	0,00132
1 1/4	8,38	0,18	0,00188	0,00137
1 1/2	8,50	0,12	0,00178	0,00133
2	8,88	0,19	0,00192	0,00152
2 1/2	9,10	0,11	0,00184	0,00159
3	9,30	0,10	0,00179	0,00164
3 1/2	9,47	0,08	0,00174	0,00169
4	9,56	0,04	0,00163	0,00164
5 1/4	9,77	0,04	0,00145	0,00158
5 3/4	9,99	0,00	0,00132	0,00144

Die Kolonnen k'1 und k2 enthalten die nach Formel I' bezw. II berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten. Die Säurekonzentration war von 1,0 n auf 1,1 n, also um 10 % gestiegen. Man ersieht aus der Tabelle, dass weder die Werte von k'1 noch von k2 eine Konstanz aufweisen. Die Werte von k2 nahmen im allgemeinen zu, diejenigen von k'1 jedoch stets ab. Dies geschah durch den Zuwachs der Säure, welche die Reaktion verzögerte, und da sich dies in den Werten von k'1 tatsächlich äussert, so erschien es schon hier als wahrscheinlich, dass die Reaktion eine solche 1. Ordnung ist.

Um zu konstanten Werten von k'1 bezw. k2 zu gelangen, war es daher erforderlich, mehr Säure von Anfang an zuzugeben, und zwar wurde eine 3 n-Säure für ausreichend befunden.

Die Temperatur wurde wegen des in dieser Säure zu langsamen Verlaufes bei 0° etwas höher genommen, und zwar betrug sie 7,8°. Sie wurde wieder konstant gehalten durch Einstellen des Gefässes in fliessendes Leitungswasser.

Um sicher zu sein, dass nicht durch den Hinzutritt von Kobaltosulfat im Verlaufe der Zersetzung eine, wenn auch nur geringe Beschleunigung der Reaktion verursacht werde, wurde auch dieses in solcher Menge in die Lösung gebracht, dass seine Konzentration nicht mehr stark verändert werden konnte. Es wurde mit etwa 6,5 gr $CoSO_4 + 7 H_2O$ in 100 ccm die maximale Menge zugefügt, welche noch gestattet, mit $\frac{n}{10}$ Permanganat scharfe Titrationen auszuführen. Während der Versuchsdauer kamen dann durch Zersetzung noch ungefähr 1,7 gr Kobaltosulfat hinzu, was bei dem festgestellten geringen Einfluss der Menge dieses Salzes wohl keine merkbare Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit konnte zur Folge gehabt haben.

In dieser Weise wurde schliesslich der folgende Versuch durchgeführt. Alle Titrationen wurden doppelt ausgeführt, indem in 2 bereit gehaltene Volume saurer Ferrosulfatlösungen in rascher Aufeinanderfolge je 5 ccm der Lösung wurden fliessen gelassen. Die Permanganatlösung war $\frac{n}{10}$.

Versuch 33.

6,6 gr Kobaltisulfat in 200 ccm 3 n-Schwefelsäure enthaltend 13,3 gr Kobaltosulfat bei Gegenwart von Platinschwarz.

Temp. 7,8° p: 9,08 a: 4,03

Zeit	Permanganat	k'_1	k_2
Anf.	5,05	—	—
1/2 St.	5,50	0,00171	0,00104
3/4	5,70	0,00170	0,00106
1	5,87	0,00164	0,00106
1 1/4	6,06	0,00167	0,00110
1 1/2	6,25	0,00170	0,00116
2	6,55	0,00168	0.00112
2 1/2	6,80	0,00165	0,00126
3	7,05	0,00165	0,00135
3 1/2	7,28	0,00167	0,00106
4	7,50	0,00169	0,00160

Während die so erhaltenen Werte von k_2 von 0,00104 bis 0,00160 ansteigen, so schwanken die für k'_1 gefundenen Zahlen nur zwischen 0,00164 und 0,00171. Daraus geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Reaktion unter den beschriebenen Versuchsbedingungen eine solche 1^{ter} Ordnung ist. Für den Fall, dass die Hydroxylionenkonzentration keine konstante ist, folgt daraus, dass der Übergang von Co^{+++} in Co^{++} in wässeriger Lösung ein Vorgang 2^{ter} Ordnung ist und aller Wahrscheinlichkeit nach den durch die Gleichungen 1, 1a und 1b gekennzeichneten Verlauf hat, von denen dann die Vorgänge 1a und 1b mit sehr grosser, und nur Vorgang 1. mit messbarer Geschwindigkeit verliefe.

Dritter Teil.

Potentialmessungen.

Die, seit den Versuchen Marshalls bekannten stark oxydierenden Eigenschaften des Kobaltisulfats sind bis jetzt keinem eingehenderen Studium unterworfen worden. Es war daher naheliegend, im Anschluss an obige Arbeiten einige Untersuchungen auszuführen, welche bezweckten, Aufschlüsse über die, diesem Körper zukommende Oxydationskraft zu erhalten.

Dies geschah, da als Mass der freien chemischen Energie eines Systems nach Ostwald sein elektrisches Potential zu betrachten ist, und diese Grösse uns also ein direktes Mass für die Reaktionsfähigkeit eines Körpers gibt, am einfachsten durch Messung des elektrischen Potentials, das dem Kobaltisulfat unter bestimmten Umständen zukommt.

Wie Peters [1]) in seiner Arbeit über Potentiale von Ferri-Ferrosalzlösungen nachgewiesen hat, gilt für diese die Formel:

$$\pi = -0{,}0002 \times T \log K \sim \frac{C_{Fe}^{+++}}{C_{Fe}^{++}}$$

Hierin bedeutet:

π die Potentialdifferenz
T die absolute Temperatur
K eine, von der chemischen Natur der ineinander übergehenden Ionen abhängige Konstante
C_{Fe}^{+++} und C_{Fe}^{++} die Konzentration der Ferri- bezw. Ferroionen in der Lösung.

[1]) Zeitschr. für physik. Chemie XXVI, 200–236.

Der Vorgang, nach dem Co^{+++} in Co^{++} übergeht, ist jenem ganz analog. Es wird daher für ihn die Gleichung gelten:

$$\pi' = -0{,}0002 \times T \log K' \times \frac{C_{Co}^{+++}}{C_{Co}^{++}}$$

Hieraus wird auch ersichtlich, dass für die Messungen die Lösung neben Kobaltisulfat eine definierte Menge von Kobaltosulfat von vornherein enthalten muss. Da ferner die freiwillige Zersetzung des Kobaltisulfats am besten durch freie Schwefelsäure eingeschränkt wird, so arbeitet man zweckmässig in saurer Lösung, und zwar kam als Lösungsmittel eine 2 n-Schwefelsäure zur Verwendung. Als Normalelektrode konnte dann die Elektrode Quecksilber, Quecksilberoxydulsulfat in 2 n-Schwefelsäure benützt werden, wodurch der Entstehung von veränderlichen Flüssigkeitsketten während der Messungen vorgebeugt wurde. Diese Elektrode besitzt nach Wilsmore [1]) eine sehr konstante elektromotorische Kraft von $-0{,}6736 + 0{,}0001$ Volt, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Die Messungen erfolgten bei 0°, wiederum der Zersetzlichkeit des Kobaltisulfats wegen; dabei stand auch die Normalelektrode in Eiswasser. Alle Potentiale wurden auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Zur Messung der Potentialunterschiede bediente ich mich der Poggendorff'schen Kompensationsmethode. Diese besteht bekanntlich darin, dass der zu messenden elektromotorischen Kraft eine bekannte, veränderliche entgegengeschaltet wird, bis beide sich aufheben. Die Bestimmungen wurden nach der Ostwald'schen Anordnung mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument ausgeführt. Als Stromquelle für die bekannte elektromotorische Kraft diente ein Akkumulator, dessen Spannung durch Vergleichung mit einem Normal-Westonelement von 1,0189 Volt vor den Versuchen immer ermittelt wurde. Der Akkumulator war

[1]) Zeitschr, für physik. Chemie XXXV, 325.

durch einen Rheostaten von 9×100 und 10×10 Ohm kurzgeschlossen; von diesem wurden die, zum Kompensieren der zu messenden Potentialdifferenzen erforderlichen Spannungen abgenommen.

Die Empfindlichkeit des Kapillarelektrometers erlaubte, Potentialdifferenzen von 0,001 Volt zu bestimmen.

Das Gefäss zur Aufnahme der Kobaltisalzlösung bestand aus einem dickwandigen Becherglas, das durch einen Gummipfropfen verschlossen war. Durch letzteren führte ein Thermometer und ein kleiner Rührer in die Flüssigkeit. Dieser bestand aus einem wellenförmig gebogenen Glasstab, der durch einen Elektromotor in Umdrehung versetzt wurde. Ausserdem befanden sich in dem Gummistopfen 2 kurze Glasrohre. Durch das eine wurde der Heber der Normalelektrode geführt, während das andere das Herausnehmen von Proben mittelst einer Pipette erlaubte behufs Titrationen des Kobaltigehaltes. Als Elektroden dienten in Glasrohre eingeschmolzene Platinbleche von 6 qcm einseitiger Oberfläche.

1. Potentiale von Kobaltisulfatlösungen.

Die Mengen von Kobalti- und Kobaltosulfat wurden so gewählt, dass sie zueinander in einfachen Verhältnissen standen und dass die Zersetzlichkeit der Kobaltilösungen gering wurde. Es zeigten aber schon die ersten Versuche, dass es längere Zeit dauert bis konstante Potentialwerte sich einstellen. Bis zur Erreichung dieses Punktes war dann infolge von Zersetzung sowohl der Kobaltogehalt vermehrt, als auch der Kobaltigehalt vermindert worden. Daher war stets noch eine Titration erforderlich, die jeweils ausgeführt wurde, sowie das Potential seinen höchsten Wert erreicht hatte. Hieraus wurde durch die Differenz der durch Wägung bekannten Anfangsmenge mit dem jetzt gefundenen Gehalt an Co^{+++} die durch Zersetzung entstandene Menge Co^{++} und hieraus das Verhältnis $\frac{Co^{+++}}{Co^{++}}$ im Momente des höchsten beobachteten Potentials be-

rechnet. Nach Erreichung des Höchstwertes nahm das Potential infolge des weiteren Zerfalls des Kobaltisulfats stets langsam wieder ab.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass oft Potentiale, die an glattem Platin sich nur sehr langsam einstellen, an platiniertem Platin dies viel schneller tun. Es wurde die benutzte Elektrode aus glattem Platin unmittelbar vor ihrer Verwendung ausgeglüht, die platinierte aber nach erfolgter Platinierung zunächst gewässert und dann 2 St. in einer Lösung von gleicher Anfangsbeschaffenheit, wie die zu messende vorgebadet. Sie ergab aber stets einen niederern Wert als dem an glatter Elektrode erreichbaren Höchstwert entsprach. An letzterer war z. B. das Potential — 1,742 Volt gefunden worden. Nach Einsetzen der, wie oben angegeben vorbehandelten platinierten Elektrode wurde in der gleichen Lösung das Anfangspotential von — 1,639 V. gefunden, das nach $\frac{3}{4}$ St. auf den maximalen Wert von — 1,657 V. gestiegen war und hierauf wieder sank. Die platinierten Elektroden ergaben also zu niedere Werte und waren aus diesem Grunde nicht zu benutzen.

Die Ursache für das niedere Potential an platiniertem Platin ist wahrscheinlich die, dass die Co^{+++} Konzentration in der schwammigen Oberfläche des Platins infolge der, durch dieses veranlasste Zersetzung der Co^{+++} Konzentration gegenüber nie einen so hohen Wert erreichen kann als beim glatten Platin, das keine oder doch eine viel kleinere Zersetzung bewirkt.

Daher musste mit glatten Elektroden gearbeitet und stets gewartet werden, bis das Potential konstant geworden war bezw. seinen höchsten Wert erreicht hatte. Die folgenden Versuche zeigen die so gemessenen Potentiale; die zugehörigen Tabellen veranschaulichen die langsame Einstellung des maximalen Wertes.

Versuch 34.

Co^{+++} Gehalt am Anfang: 0,147 gr
Co^{++} „ „ „ : 1,348 gr in 50 ccm

Zeit	Potential	Zeit	Potential
Anf.	– 1,687 V	2 St.	– 1,702 V
1/4 St.	1,693	2 1/2	1,704
1/2	1,694	3	1,705
1	1,698	3 1/4	1,704
1 1/2	1,700	3 1/2	1,702

Co^{+++} Gehalt beim max. Pot.: 0,102 gr
Co^{++} " " " " : 1,372 gr in 50 ccm
Maximales Potential: — 1,705 Volt.

Versuch 35.

Co^{+++} Gehalt am Anfang: 0,147 gr
Co^{++} " " " : 0,147 gr in 50 ccm

Zeit	Potential	Zeit	Potential
Anf.	– 1,718 V	1 1/2 St.	– 1,740 V
1/4 St.	1,726	1 3/4	1,741
1/2	1,734	2	1,741
1	1,739	2 1/4	1,740

Co^{+++} Gehalt beim max. Pot.: 0,103 gr
Co^{++} " " " " : 0,171 gr in 50 ccm
Maximales Potential: — 1,741 Volt.

Versuch 36.

Co^{+++} Gehalt am Anfang: 0,441 gr
Co^{++} " " " : 0,147 gr in 50 ccm

Zeit	Potential	Zeit	Potential
Anf.	– 1,738	2 St.	– 1,756
1/4 St.	1,746	2 1/2	1,756
1/2	1,748	3	1,759
1	1,753	3 1/4	1,758
1 1/2	1,754		

Co^{+++} Gehalt beim max. Pot.: 0,287 gr
Co^{++} " " " " : 0,260 gr in 50 ccm
Maximales Potential: — 1,759 Volt.

Bei allen 3 Versuchen waren mehrere Stunden bis zur Einstellung des Potentials erforderlich. Dies lässt vermuten, dass das Kobaltisulfat die Platinelektrode mit Sauerstoff belädt und dass dann eigentlich der Druck, unter dem so der Sauerstoff sich auf dem Platin befindet, das Potential bedingt. Diese Vermutung wurde gestützt durch die Tatsache, dass eine erhitzte Platinelektrode nach der Erwärmung ein niederes Potential zeigte in derselben Lösung als unmittelbar vorher. Durch die Erwärmung war der absorbierte Sauerstoff teilweise ausgetrieben worden. Hierdurch erhält die, in der Einleitung schon erwähnte Auffassung von Nernst, dass der Übergang von Co^{++} in Co^{+++} an der Anode durch Elektrolytsauerstoff vermittelt wird, eine Bestätigung. Interessant ist es auch, dass das sauerstoffentwickelnde Co^{+++} Potentiale zeigt, welche nahe denen liegen, die von aussen einer Platinelektrode erteilt werden müssen, nämlich — 1,68 Volt, um an ihr Sauerstoff in n-Schwefelsäure elektrolytisch zu entwickeln. Daher ist die elektrolytische Bildung von Co^{+++} ohne gleichzeitige Sauerstoffentwicklung nicht möglich. Da letztere aber an glatter Anode bald sehr erschwert wird, so wird die Co^{+++} Bildung der weniger Arbeit erfordernde also bei niederer Stromdichte begünstigte Vorgang, wie dies bei den weiter oben mitgeteilten Versuchen schon wahrscheinlich geworden war.

Die Zunahme des Potentials von Vers. 34—36 zeigt, wie dieses vom Wert des Verhältnisses $\frac{C_{Co}^{+++}}{C_{Co}^{++}}$ abhängt. Das Verhältnis $Co^{+++} : Co^{++}$ war bei Vers. 34 am geringsten, daher wurde auch hier das niedere Potential gefunden. Bei Vers. 35 war weniger Co^{++} in der Lösung, das Potential war daher höher, und bei Vers. 36, wo relativ am meisten Co^{+++} vorhanden war, hatte es seinen höchsten Wert. Dieses hier gefundene ausserordentlich hohe Poten-

tial von — 1,759 Volt lässt das Kobaltisulfat als sehr starkes Oxydationsmittel erscheinen.

Analog wie Peters für seine komplexen Ferrisalze gegenüber den gewöhnlichen dissociierten Ferrisalzen bedeutend niedere Werte gefunden hat, sind auch bei Salzen, in denen sich das Co^{+++} in einem komplexen Ion befindet, Abweichungen zu den bisher ermittelten Werten zu erwarten. Dies sollte festgestellt werden durch Bestimmungen des:

2. Potential von Kobaltikaliumoxalat.

Mit dem beim Sulfat verwendeten Apparat wurde gemessen eine Lösung von Kobaltikaliumoxalat-Kobaltokaliumoxalat. Letztere wurde bereits durch Sättigen einer heiss konzentrierten Lösung von Kaliumoxalat mit Kobaltooxalat und Abkühlen. Die überschüssigen Salze kristallisierten aus und die Mutterlauge wurde dekantiert. Von dieser wurde eine Kobaltbestimmung ausgeführt, und hiernach so viel von der Lösung mit einer nahezu kalt gesättigten Kaliumoxalatlösung verdünnt, dass die Flüssigkeit inbezug auf Co^{++} $\frac{n}{10}$ war. Hierin wurde so viel Kobaltikaliumoxalat gelöst, dass sie auch inbezug auf Co^{+++} $\frac{n}{10}$ wurde.

Als Normalelektrode diente eine Calomel-Elektrode gefüllt mit $\frac{n}{10}$ K Cl Lösung. Ihre elektromotorische Kraft ist — 0,339 Volt. Die Messung erfolgte wieder bei 0^0, während der ganzen Dauer war das Rührwerk in Bewegung.

Das Anfangspotential war bei — 0,568 Volt; nach 18-stündiger Einstellungszeit war es allmählich gestiegen auf den maximalen Wert von — 0,622 Volt und nahm von hieran nicht mehr zu.

Dieser enorme Unterschied gegenüber dem Kobaltisulfat lässt auf eine hohe Komplexität des Kobaltikaliumoxalat schliessen. Diese geht auch schon aus seinen chemischen Eigenschaften hervor. Mit Kalilauge versetzt bleibt die wässrige Lösung einige Zeit unverändert und erst all-

mählich fällt das schwarze Hydroxyd aus. Durch Zinnchlorür wird es erst nach längerem Stehen in der Kälte reduziert. Hiernach muss die Konzentration der Co^{+++} Ionen eine äusserst geringe sein, während das Kobaltokaliumoxalat verhältnismässig viel Co^{++} Ionen enthält, denn es gibt mit KOH momentan eine starke Fällung von $Co(OH)_2$.